



# Schockwellensynthese und Charakterisierung von Aluminiumnitrid mit Kochsalzstruktur

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von **Dipl.-Min. Kevin Keller**

geboren am 18. Mai 1986 in Leipzig

**Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Heide (Freiberg)**

**Prof. Dr. Edwin Kroke (Freiberg)**

**Prof. Dr. Heiner Vollstädt (Seddiner See), Stellungnahme**

Tag der Verleihung: Freiberg, den 20. Dezember 2013



*Der Fortgang der wissenschaftlichen Entwicklung ist im Endeffekt eine ständige Flucht vor dem Staunen.*

– Albert Einstein (1879-1955), dt.-amerik. Physiker.



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Ergebnisse der Synthese und Charakterisierung der Hochdruckphase von Aluminiumnitrid mit Kochsalzstruktur (rs-AlN). Die Versuche wurden mittels Schockwellensynthese unter Verwendung der „flyer-plate-Methode“ mit anschließender Probenrückgewinnung durchgeführt. Für verschiedene Aluminiumnitridpulver mit einer Ausgangsporosität  $k = \rho_{solid}/\rho_{porous}$  von 1,5 bis 2,5 wurde bei einem Druck von 15 bis 43 GPa die Phasenumwandlung von der Wurtzitstruktur (w-AlN) in die Kochsalzstruktur (rs-AlN) bewirkt. Es ist damit erstmals gelungen, rs-AlN mit dynamischen HP-HT-Methoden herzustellen und damit Probenmengen im Milligramm- bis Grammbereich zu erhalten [1, 2]. Dadurch ist es möglich Untersuchungen durchzuführen, die zur weiteren Erforschung und Charakterisierung des Materials beitragen sollen. Im Fokus liegen dabei insbesondere die Untersuchung der mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität, um die Eignung des Materials zur Herstellung ultraharter Komposite zu evaluieren.

Die geschockten Pulver bestehen aus einem Phasengemisch aus dem Ausgangsmaterial (w-AlN), der Hochdruckphase (rs-AlN), Aluminiumoxid und -oxynitriden, sowie amorphen Aluminiumhydroxiden. Die höchste Ausbeute an rs-AlN (~41 Ma% bei 2 mm Probenhöhe) kann bei Drücken von 24 GPa und einer Ausgangsporosität  $k$  von 2,1 erhalten werden. Anhand dem Auftreten verschiedener Al-O-N Phasen kann die Schocktemperatur für die einzelnen Versuche abgeschätzt werden (<1700 °C bis <2000 °C). Die Phasenumwandlung wird durch die Temperaturerhöhung aufgrund der Schockkompaktion der Pulver aktiviert. Als entgegenwirkender Prozess wurde die thermisch aktivierte Rückwandlung in die Niederdruckphase w-AlN aufgrund einer zu hohen Post-Schocktemperatur und einem zu langsamen Abkühlen der Probe postuliert. Daraus ergibt sich eine optimale Temperatur für den Versuchsaufbau von 1700 bis 1900 °C, bei der die höchsten rs-AlN Anteile beobachtet wurden. Eine Verringerung der Probenhöhe erhöht den Einfluss von Mehrfachreflektionen in der Probe und trägt damit zur Verbesserung der Umsetzung bei. Für drei Nanopulver (Kristallitgröße <25 nm) wurde die teilweise Umwandlung in die Kochsalzstruktur beobachtet, wohingegen für ein größeres Nanopulver und ein Submikropulver (Kristallitgröße >45 nm) kein rs-AlN in den geschockten Proben nachgewiesen werden konnte. Es wird ein Stabilisierungsmechanismus der Kochsalzstruktur durch Kristallitgrößeneffekte vorhergesagt. Die Verringerung der Kristallitgröße führt zur Herabsetzung des Umwandlungsdrucks w-AlN→rs-AlN. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass für kleinere Partikel die Hochdruckmodifikation aufgrund der geringeren Entfernung vom chemischen Gleichgewicht bei Normalbedingungen stabilisiert werden kann, wohingegen für größere Kristallite die Rückwandlung in die Ausgangsphase geschieht. Weitere Stabilisierungsmechanismen wurden diskutiert.

Mithilfe einer Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme wurde die Gitterkonstante des rs-AlN mit  $a = 4,044 \pm 0,001$  Å und die Kristallitgröße mit  $15,3 \pm 0,2$  nm bestimmt. Die mittels hoch-aufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmte Kristallitgröße (10 bis 20 nm) ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Mit  $^{27}\text{Al}$  Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) wurde die oktaedrische Al-N-Umgebung ( $\text{AlN}_6$ ) mit einer korrigierten chemischen Verschiebung von 2 ppm nachgewiesen. Anhand der IR-Spektren wird eine Al-N-Schwingungsbande des rs-AlN bei ca.  $490\text{ cm}^{-1}$  vermutet.

Dynamisch-thermische Untersuchungen zeigen, dass nanokristallines rs-AlN bei 600 °C beginnt zu Aluminiumoxid zu oxidieren und damit keine größere Beständigkeit im Vergleich zum w-AlN zeigt. Die thermisch aktivierte Rückwandlung des rs-AlN in die Niederdruckphase wurde ab 1200 °C (in Argon) bzw. 1100 °C (im Vakuum) bei einer Heizrate von 10 K/min beobachtet. Eine gute chemische Beständigkeit des Aluminiumnitrid mit Kochsalzstruktur gegenüber Wasser, Natronlauge und Säuren (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und Königswasser) wurde in Langzeit-Löslichkeitsversuchen nachgewiesen.

## Abstract

In the present work the results of the synthesis and characterisation of the high-pressure phase of aluminium nitride with rocksalt structure (rs-AlN) are presented. The experiments were carried out with the flyer-plate-method with subsequently sample recovery. For different aluminium nitride powders with starting porosities  $k = \rho_{solid}/\rho_{porous}$  of 1.5 to 2.5 the phase transition from wurtzite structure (w-AlN) to the rocksalt structure (rs-AlN) was induced at a pressure of 15 to 43 GPa. This is to our knowledge the first successful synthesis of rs-AlN with dynamic HP-HT methods. With this advance, samples in the milligram or gram range can be produced [1, 2]. Therefore further investigations to characterise the material are possible, especially the study of the mechanical, thermal and chemical stability to validate the potential for the production of ultrahard composites.

The shocked samples consist of a phase mixture from the starting material (w-AlN), the high-pressure phase (rs-AlN), aluminium oxide and oxynitrides, as well as amorphous aluminium hydroxides. The highest yield of rs-AlN (41 wt% at 2 mm sample height) can be obtained at a pressure of 24 GPa and a starting porosity  $k$  of 2.1. The shock temperature can be estimated by the formation of different Al-O-N phases (<1700 °C to <2000 °C). The phase transition is activated by the raise of temperature due to shock compression. A thermal activated reconversion to the low-pressure phase w-AlN caused by a high post-shock temperature and a slow cooling of the sample is postulated as a contrary process. This results in an optimum temperature of 1700 to 1900 °C for this set-up. A decrease of the sample height increases the influence of multiple reflections and therefore causes a better transformation. A partial conversion to rs-AlN was observed for three nanopowders (crystallite size <25 nm), whereas for a more coarse nanopowder and a submicronpowder (crystallite size >45 nm) no rs-AlN could be found in the shocked samples. A stabilisation mechanism of the rocksalt phase by crystallite size effects is predicted. The reduction of the crystallite size causes a decrease of the transition pressure for w-AlN→rs-AlN. It can be concluded, that for smaller particles the high-pressure phase can be stabilised at ambient conditions on the basis of the smaller distance from equilibrium, whereas for larger particles the reconversion to the low-pressure phase occurs.

By a Rietveld refinement of the X-ray diffractograms, the lattice constant of rs-AlN and the crystallite size was determined to be  $a = 4.044 \pm 0.001 \text{ \AA}$  respectively  $15.3 \pm 0.2 \text{ nm}$ . The crystallite size of rs-AlN (10 to 20 nm) determined with high-resolution transmission electron microscopy (TEM) is in good agreement with the results of the Rietveld refinement. The octahedral Al-N-polyhedral (AlN<sub>6</sub>) was demonstrated by <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) with a corrected chemical shift of 2 ppm. Based on infrared spectroscopy (FTIR) an AlN vibration band at about  $490 \text{ cm}^{-1}$  is assumed.

Dynamic thermal analysis show, that the rs-AlN starts to oxidise to alumina at 600 °C and thus have no greater resistance in comparison with w-AlN. The thermal activated reconversion of rs-AlN to the low-pressure phase starts at 1200 °C (in argon) respectively 1100 °C (under vacuum) at a heating rate of 10 K/min. The aluminium nitride with rocksalt structure shows a good chemical resistance against water, caustic soda and acids (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> and aqua regia).

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Aluminiumnitrid . . . . .	5
2.1.1 Kristallstrukturen von Aluminiumnitrid . . . . .	5
2.1.2 Eigenschaften von wurtzitischem Aluminiumnitrid . . . . .	6
2.1.3 Herstellung von wurtzitischem Aluminiumnitrid . . . . .	8
2.1.4 Verwendung von Aluminiumnitrid . . . . .	8
2.1.5 Phasenumwandlung in die Kochsalzstruktur und Eigenschaften der Hochdruckmodifikation . . . . .	9
2.1.6 Einfluss der Partikelgröße auf die Wurtzit→Kochsalz-Phasenumwandlung . . . . .	12
2.2 Das System Al-O-N . . . . .	14
<b>3 Methoden und experimentelle Details</b>	<b>17</b>
3.1 Schockwellensynthese . . . . .	17
3.1.1 Grundlagen der Schockwellensynthese . . . . .	17
3.1.2 Physikalische Beschreibung von Schockprozessen . . . . .	18
3.1.3 Auswirkung von Schockwellen auf Festkörper und Pulver . . . . .	21
3.1.4 Versuchsaufbau . . . . .	23
3.1.5 Bestimmung des Drucks . . . . .	26
3.2 Verwendete Materialien . . . . .	28
3.2.1 Ausgangsstoffe und Chemikalien . . . . .	28
3.2.2 Metalle und Polymere . . . . .	28
3.2.3 Sprengstoffe . . . . .	28
3.3 Untersuchungsmethoden . . . . .	29
3.3.1 Elementaranalyse (EA) . . . . .	29
3.3.2 Röntgenphasenanalyse . . . . .	30
3.3.3 Röntgenprofilanalyse . . . . .	30
3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	34
3.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	34
3.3.6 Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) . . . . .	34
3.3.7 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) . . . . .	34
3.3.8 Thermische Analyse . . . . .	35
3.3.9 Löslichkeitsversuche . . . . .	36

<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>37</b>
4.1	Schockwellensynthese . . . . .	37
4.2	Elementaranalyse (EA) . . . . .	40
4.3	Röntgenbeugungs-Phasenanalyse . . . . .	41
4.4	Röntgenbeugungs-Profilanalyse . . . . .	46
4.4.1	Rietveld-Verfeinerung . . . . .	46
4.4.2	Grenzen der Profilanalyse . . . . .	50
4.5	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	52
4.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	54
4.7	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) . . . . .	57
4.8	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) . . . . .	60
4.8.1	1-Dimensionale Messungen . . . . .	60
4.8.2	2-Dimensionale Messungen . . . . .	61
4.9	Thermische Analyse . . . . .	62
4.9.1	Verhalten in Luft . . . . .	62
4.9.1.1	Nano-AlN . . . . .	62
4.9.1.2	Submikro-AlN . . . . .	63
4.9.1.3	Schock-behandeltes AlN . . . . .	63
4.9.2	Verhalten in Argon . . . . .	63
4.9.2.1	Nano-AlN . . . . .	63
4.9.2.2	Submikro-AlN . . . . .	63
4.9.2.3	Schock-behandeltes AlN . . . . .	64
4.9.3	Verhalten im Vakuum . . . . .	64
4.9.3.1	Nano-AlN . . . . .	64
4.9.3.2	Submikro-AlN . . . . .	64
4.9.3.3	Schock-behandeltes AlN . . . . .	65
4.9.3.4	Massenspektroskopie (MS) . . . . .	65
4.10	Löslichkeitsversuche . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>69</b>
5.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien . . . . .	69
5.1.1	Chemische Zusammensetzung und Phasengehalt . . . . .	69
5.1.2	Thermisches Verhalten . . . . .	71
5.1.2.1	Nano-AlN . . . . .	71
5.1.2.2	Submikro-AlN . . . . .	76
5.2	Charakterisierung der Schock-behandelten Pulver . . . . .	76
5.2.1	Chemische Zusammensetzung und Phasengehalt . . . . .	76
5.2.2	Thermisches Verhalten . . . . .	77
5.2.3	Charakterisierung von rs-AlN . . . . .	81
5.3	Phasenumwandlung in die Kochsalzstruktur . . . . .	81
5.3.1	Druck-Temperatur-Abhängigkeit der $w \rightarrow rs$ -Phasenumwandlung . . . . .	81
5.3.2	Abhängigkeit der $w \rightarrow rs$ -Phasenumwandlung von der Synthesgeometrie . . . . .	85
5.3.3	Partikel- und Kristallitgrößenabhängigkeit der $w \rightarrow rs$ -Phasenumwandlung . . . . .	85
5.3.4	Keimbildung und Transformationspfad . . . . .	87
5.4	Stabilität von rs-AlN . . . . .	89
5.4.1	Stabilisierungsmechanismen . . . . .	89
5.4.2	Langzeitstabilität . . . . .	90
5.4.3	Thermische Stabilität . . . . .	91
5.4.4	Chemische Stabilität . . . . .	91



---

<b>6 Schlussfolgerungen und Ausblick</b>	<b>95</b>
<b>Literatur</b>	<b>97</b>
<b>Danksagung</b>	<b>111</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstrukturen von AlN . . . . .	5
2.2	Phasendiagramm von AlN . . . . .	13
2.3	Gitterkonstanten und Stabilitätsbereich von $\gamma$ -AlON . . . . .	14
3.1	Schockwellenausbreitung in einem Festkörper . . . . .	18
3.2	Schockwellenausbreitung beim Übergang in ein Material höherer Impedanz . . . . .	20
3.3	Energieeintrag und Überschussenergie bei einem Schockereignis . . . . .	21
3.4	Verformungsverhalten eines Festkörpers . . . . .	22
3.5	Schematische Darstellung des Versuchsaufbau für die Schockwellensynthese . . . . .	23
3.6	Druckverlauf bei Impedanz- und Reflektionsmethode . . . . .	24
3.7	Versuchsaufbau für Schockwellensynthese mit flyer-plate-Methode . . . . .	25
3.8	Grafische Darstellung der Literaturdaten für die Schockkompression von AlN . . . . .	26
4.1	Probencontainer und Flugplatte nach Schockwellensynthese . . . . .	37
4.2	EDX-Spektren von nano-AlN (PC3) und FP-AN33 . . . . .	41
4.3	Röntgendiffraktogramme von AlN-Ausgangspulvern und geschocktem AlN . . . . .	42
4.4	Röntgendiffraktogramme von Proben nach Löslichkeitsversuchen . . . . .	45
4.5	Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm für Probe FP-AN33 . . . . .	46
4.6	Rietveld-Verfeinerung mit verschiedenen Strukturmodellen für w-AlN . . . . .	48
4.7	Rietveld-Verfeinerung von Probe FP-AN11 mit und ohne AlON-27R . . . . .	49
4.8	Absorptionsverhalten von AlN-Pulvern bei Cu-K $\alpha$ -Strahlung . . . . .	51
4.9	Röntgendiffraktogramm von nano-AlN mit Durchstrahlen der Probe . . . . .	52
4.10	REM-Aufnahme von nano-AlN (PC3) und FP-AN33 . . . . .	52
4.11	REM-Aufnahmen von AlN-Ausgangspulvern . . . . .	53
4.12	TEM-Aufnahmen von Probe FP-AN33 . . . . .	54
4.13	TEM-Aufnahme von rs-AlN Kristallit und FFT . . . . .	55
4.14	HR-TEM-Aufnahmen von rs-AlN und simulierte Abbildungen . . . . .	57
4.15	Normierte FTIR Spektren . . . . .	58
4.16	Ausschnitt aus IR-Spektrum und FIR-Spektrum . . . . .	59
4.17	Normalisierte FTIR-Spektren von nano-AlN nach thermischer Behandlung in Argon . . . . .	60
4.18	1D $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren . . . . .	60
4.19	2D $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren . . . . .	62
4.20	Dynamisch-thermische Analyse von AlN in Luft . . . . .	63
4.21	Dynamisch-thermische Analyse von AlN in Argon . . . . .	64
4.22	Dynamisch-thermische Analyse von AlN im Vakuum . . . . .	65
4.23	Ionenstrom und Vakuumsignal der TG-MS-Messungen . . . . .	65
4.24	Massenspektren ausgewählter $m/z$ -Verhältnisse von AlN-Pulvern . . . . .	66
5.1	Entgasungen beim Aufheizen von nano-AlN . . . . .	73
5.2	Massenspektren von nano-AlN beim Aufheizen im Vakuum . . . . .	75
5.3	Phasengehalte nach dynamisch-thermischer Behandlung . . . . .	78
5.4	Entgasungen beim Aufheizen der Probe FP-AN22 . . . . .	79
5.5	Massenspektren der Probe FP-AN22 beim Aufheizen im Vakuum . . . . .	80

---

5.6	Umwandlungsgrad von AlN in Abhängigkeit von Schockwellenparametern . . . . .	82
5.7	Phasenanteil von $\gamma$ -AlON in Abhängigkeit von Druck und Porosität . . . . .	83
5.8	Phasenanteil von rs-AlN und Schocktemperatur in Abhängigkeit von Druck und Porosität . . . . .	84
5.9	Umwandlungsgrad für verschiedene AlN-Ausgangspulver . . . . .	85
5.10	Berechneter Umwandlungsdruck für die w $\rightarrow$ rs Phasenumwandlung von AlN in Abhängigkeit von der Teilchengröße . . . . .	86
5.11	Umwandlungsmechanismus für die w $\rightarrow$ rs-AlN Phasenumwandlung . . . . .	88
5.12	Phasenanteile und Massenänderung nach Löslichkeitsversuchen . . . . .	92
5.13	Änderung des Böhmit- und rs-AlN-Gehalt bei Langzeit-Löslichkeitsversuchen . . .	94

# Tabellenverzeichnis

2.1	Kristallstrukturen von AlN . . . . .	6
2.2	Phasenumwandlung von w-AlN→rs-AlN (Experimentelle Ergebnisse) . . . . .	10
2.3	Berechnungen zur Phasenumwandlung von w-AlN→rs-AlN . . . . .	12
2.4	Vergleich von nano-AlN und mikro-AlN bezüglich der Phasenumwandlung . . . . .	14
2.5	Phasen im System AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15
3.1	Gurneykonstanten und Detonationsgeschwindigkeiten für einige Explosivstoffe . . . . .	27
3.2	Metalle und Polymere für den Versuchsaufbau . . . . .	29
3.3	Verwendete Sprengstoffe . . . . .	29
3.4	Einfache und zusammengesetzte Fragmente im Massenspektrum . . . . .	35
4.1	Übersicht über Versuche mit Reflektionsmethode . . . . .	38
4.2	Chemische Analyse der AlN-Ausgangspulver . . . . .	40
4.3	Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse von geschocktem AlN . . . . .	43
4.4	Bestimmung des amorphen Anteils . . . . .	43
4.5	Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse nach dynamisch-thermischer Behandlung . . . . .	44
4.6	Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse nach Löslichkeitsversuchen . . . . .	44
4.7	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung . . . . .	47
4.8	Effektive lineare Absorptionskoeffizienten von AlN-Pulvern . . . . .	50
4.9	Gitterdaten für rs-AlN aus HR-TEM- und FFT-Abbildungen . . . . .	56
4.10	Beobachtete NMR-Peaks und strukturelle Zuordnung . . . . .	61
4.11	Massenänderungen bei Löslichkeitsversuchen . . . . .	67
5.1	Gitterkonstanten, Kristallit- und Partikelgrößen der Ausgangsstoffe . . . . .	69
5.2	Ausgasungen von nano-AlN und Probe FP-AN22 beim Aufheizen . . . . .	74
5.3	Chemische Analyse von geschockten nano-AlN-Proben . . . . .	77
5.4	Langzeitstabilität von geschockten AlN-Proben . . . . .	91



# Abkürzungsverzeichnis

ADDE	Funktionales Strukturdesign neuer Hochleistungswerkstoffe durch Atomares Design und Defekt-Engineering
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
c-BN	kubisches Bornitrid, engl. cubic boron nitride
CVD	chemische Gasphasenabscheidung, engl. chemical vapor deposition
DAC	Diamantstempelzelle, engl. diamond anvil cell
DCB	Direct Copper Bonding
DFT	Dichtefunktionaltheorie, engl. density-functional theory
DMS	verdünnte magnetische Halbleiter, engl. diluted magnetic semiconductor
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differential-Thermogravimetrie
EA	Elementaranalyse
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie, engl. electron energy loss spectroscopy
EOS	Zustandsgleichung, engl. equation of state
EZ	Elementarzelle, auch Einheitszelle
F2-ANCH	Institut für Analytische Chemie (TU Bergakademie Freiberg)
F2-AOCH	Institut für Anorganische Chemie (TU Bergakademie Freiberg)
F3-MIN	Institut für Mineralogie (TU Bergakademie Freiberg)
F5-ME	Institut für Werkstoffwissenschaft (TU Bergakademie Freiberg)
FFT	schnelle Fourier-Transformation, engl. fast Fourier transform
FHP	Freiberger Hochdruck-Forschungszentrum
FIR	fernes Infrarot, engl. far infrared
FTIR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie, engl. Fourier transform infrared spectroscopy
GGA	generalisierte Gradientennäherung, engl. generalised gradient approximation
HE	Hochexplosivstoff, engl. high explosive
HEL	dynamische Elastizitätsgrenze, engl. Hugoniot elastic limit
HP-HT	Hochdruck-Hochtemperatur

---

HR-TEM	hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie, engl. high resolution Transmission Electron Microscopy
HT-GAXRD	Hochtemperatur Röntgenbeugung unter streifendem Einfall, engl. high temperature glancing angle X-ray diffraction
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IR	Infrarot
LDA	lokale Dichtenäherung, engl. local-density approximation
LED	Leuchtdiode, engl. light emitting diode
LMTO	linear muffin-tin orbital
MAP	Mehrstempelpresse, engl. multi anvil press
MAS	magic-angle spinning, Rotation im magischen Winkel
MOCVD	metallorganische chemische Gasphasenabscheidung, engl. metal-organic chemical vapor deposition
MQMAS	multiple-quantum magic-angle spinning
MS	Massenspektroskopie
ND	Neutronenbeugung, engl. neutron diffraction
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PDOS	partielle Zustandsdichte, engl. partial density of states
PE-HD	hochdichtes Polyethylen
PETN	Nitropenta, Pentrit, Pentaerythryltetranitrat
PIMBE	plasmainduzierte Molekularstrahlepitaxie, engl. plasma-induced molecular beam epitaxy
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVT	physikalischer Gasphasentransport, engl. physical vapor transport
PWG	Ebene Wellen Generator, engl. plane-wave-generator
RDX	Hexogen, engl. Research Department Explosive, Cyclotrimethylentrinitramin, Cyclonit, T4
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SHG	Frequenzverdopplung, engl. second harmonic generation
SOF	Besetzungsfaktor, engl. site occupation factor
SPP	Schwerpunktprogramm
TDS	Temperaturfaktor, engl. temperature diffuse scattering
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie, engl. transmission electron microscopy
TG	Thermogravimetrie
TG-MS	Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektroskopie



---

TIC	Totalionenstrom, engl. total ion current
VISAR	Laserinterferenzmethode, engl. velocity interferometer for any reflector
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl. X-ray diffraction



# Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit(en)	Name
$\Delta G$	J	Änderung der Gibbsenergie
$\Delta H$	eV	Aktivierungsenthalpie
$\Delta S$	$\text{JK}^{-1}$	Änderung der Entropie
$\Delta U$	J	Änderung der inneren Energie
$\Delta V$	%	Volumenänderung
$\Delta a/a, \Delta c/c$	$\text{K}^{-1}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\Gamma$	-	Grüneisen-Parameter
$\alpha, \beta$	-	empirische Koeffizienten für Hugoniotapproximation poröser Substanzen
$\epsilon$	-	lineare Verzerrung
$\epsilon_\infty, \epsilon_0$		Dielektrizitätskonstanten, Permittivitäten
$\epsilon_r$	$\text{F m}^{-1}$	relative Dielektrizitätskonstante, relative Permittivität
$\lambda$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmeleitfähigkeit
$\mu$	$\text{cm}^{-1}$	linearer Absorptionskoeffizient
$\bar{\nu}$	$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl
$\rho$	$\Omega \text{ m}$	spezifischer (elektrischer) Widerstand
$\rho$	$\text{g cm}^{-3}$	Dichte
$\sigma_B$	MPa	Biegebruchfestigkeit
$\sqrt{2E}$	$\text{km s}^{-1}$	Gurneykonstante
$1 - \rho$	-	Qualitätsparameter für Rietveld-Verfeinerung
$A', B'$	km/s, -	Koeffizienten für Hugoniotapproximation poröser Substanzen
$A, B$	km/s, -	Hugoniotparameter
$a, b, c$	Å	Gitterkonstanten $a$ , $b$ und $c$
$B_0$	GPa	Kompressionsmodul
$B'_0$	-	1. Ableitung des Kompressionsmodul $B_0$
$b_1$	-	Reflexverbreiterung aufgrund von Kristallitgrößen
$b_2$	-	Reflexverbreiterung aufgrund von Kristallitgrößenverteilung und Gitterverzerrung
$c$	$\text{m s}^{-1}$	Schallgeschwindigkeit

$c_P$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
$d$	nm	Kristallitgröße
$E$	GPa	Elastizitätsmodul
$E$	J	innere Energie
$E_d$	$\text{kV mm}^{-1}$	Durchschlagsfestigkeit
$E_g$	eV	Bandlücke
$e_{ij}$	$\text{C m}^{-2}$	piezoelektrische Spannungskoeffizienten
$f_i$	-	Philips-Ionizität
$F_k$	-	Strukturfaktor
$G$	J	freie Gibbsenergie
$G(\Delta\Theta_{ik})$	-	Profilfunktion
$GOF$	-	Goodness of fit
$H_k$	-	Flächenhäufigkeitsfaktor für Rietveld-Verfeinerung
$hkl$	-	kristallographische Richtung
$HV$	GPa, -	Vickershärte
$K$	GPa	Kompressionsmodul
$k$	-	Porositätsfaktor
$k_1$	-	Kristallitgrößenverteilung
$k_2$	-	Linienverbreiterung aufgrund von Gitterverzerrung
$K_{Ic}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Risszähigkeit
$KZ$	-	Koordinationszahl
$L_k$	-	Lorentzfaktor für Rietveld-Verfeinerung
$m/z$	-	Masse-Ladungsverhältnis
$P$	Pa, GPa	Druck
$P_k$	-	Polarisationsfaktor für Rietveld-Verfeinerung
$P_S$	-	Anzahl der Oberflächenatome
$P_T$	GPa	Umwandlungsdruck, bei experimentellen Untersuchungen Beginn der Phasenumwandlung
$P_{T,c}$	GPa	Druck für vollständige Phasenumwandlung
$P_{Ok}$	-	Texturkorrektur
$Q_{waste}$	J	Überschussenergie, engl. waste energy
$R, R_{wp}, R_{exp}$	-	Residual, gewichtete Restquadratsumme, minimale gewichtete Restquadratsumme bei idealer Anpassung
$S_p$	-	Skalierungsfaktor für Rietveld-Verfeinerung
$T$	K, °C	Temperatur
$t$	s	Zeit

---

$\tan\delta$	-	Verlustwinkel
$U_P$	$\text{km s}^{-1}$	Partikelgeschwindigkeit
$U_S$	$\text{km s}^{-1}$	Schockwellengeschwindigkeit
$v$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	spezifisches Volumen
$v_D$	$\text{km s}^{-1}$	Detonationsgeschwindigkeit
$w_i$	-	Wichtungsfaktor
$y_i, y_{bi}$	-	Reflexintensität am Messpunkt $i$ , Untergrundintensität am Messpunkt $i$
$Z$	-	Formeleinheiten je Elementarzelle
$Z$	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Impedanz



# 1 Einleitung

Die Herstellung von Materialien mit herausragenden Eigenschaften, z.B. hoher Härte, ist von großem technologischem und nicht zuletzt wirtschaftlichem Interesse. Eine Vielzahl dieser High-Tec Materialien werden durch Hochdruck-Hochtemperatur (HP-HT)-Synthesen (z.B. Diamant und kubisches Bornitrid) hergestellt. Durch das Einwirken von Druck und Temperatur wird die Kristallstruktur „deformiert“ und atomare Bindungen zerstört, sodass sich die Atome neu anordnen und andere chemische Bindungen herstellen. Durch diese Neuordnung entstehen oftmals dichtere Packungen mit größeren Koordinationszahlen (strukturelle Phasenumwandlung). Aus der dichteren Packung der Atome resultiert nicht nur die Änderung von Bindungsabständen und -arten, sondern oftmals können damit völlig neue physikalische, chemische und mechanische Eigenschaften erzielt werden. Das prominenteste Beispiel, welches diesen Zusammenhang zugleich sehr anschaulich demonstriert, ist der Diamant. Diamant, die Hochdruckmodifikation des Kohlenstoff, kann durch eine HP-HT-Umwandlung (5,5 bis 6,0 GPa, 1200 bis 1600 °C) aus Graphit in Gegenwart von Übergangsmetallen als Katalysatoren hergestellt werden [3]. Während Graphit mit einer Härte von 1 bis 2 auf der Mohs-Skala ein sehr weiches Material ist, ist Diamant mit einer Härte von 10 das härteste bekannte Mineral ( $HV = 90$  GPa). Graphit hat einen großen Absorptionskoeffizienten und erscheint daher stahlgrau und metallisch glänzend, Diamant hingegen ist aufgrund des sehr kleinen Absorptionskoeffizienten farblos und besitzt Diamantglanz. Durch den Dichteunterschied von  $3,5 \text{ g/cm}^3$  (Diamant) gegenüber  $2,1$  bis  $2,3 \text{ g/cm}^3$  (Graphit), wird deutlich, dass Diamant eine dichter gepackte Kristallstruktur besitzt. Die Wärmeleitfähigkeit von Diamant ist mit  $2300 \text{ W/mK}$  um den Faktor 15 bis 20 größer als bei Graphit. Die elektrische Leitfähigkeit von Graphit ( $3 \cdot 10^6 \text{ S/m} \perp \{001\}$ , starke Anisotropie) ist hingegen relativ hoch, während Diamant ein Halbleiter ist. Diamant wird als Abrasivstoff, sowie im großen Maßstab für Gesteinsbohrungen, zum Schneiden von Beton, Polieren von Steinen und Honen (zerspanende Feinbearbeitung) verwendet. Diamant kann jedoch aufgrund seiner Reaktion mit Eisen bei erhöhter Temperatur (Bildung von Eisenkarbiden) und der Katalysatorwirkung von Eisen für die Rückwandlung zu Graphit, nicht zur Stahlbearbeitung verwendet werden. Für diese Anwendungen wird bevorzugt kubisches Bornitrid (c-BN), das zweithärteste Material ( $HV = 50$  GPa), verwendet. Sowohl Diamant, als auch c-BN, zeigen bei höheren Temperaturen stark sinkende Härtewerte [4]. Aus diesem Grund gibt es einen Bedarf für neue Hartstoffe mit hoher Härte und Abriebfestigkeit, kombiniert mit verbesserter thermischer und chemischer Beständigkeit.

Die Nitride stellen eine große Materialklasse technologisch interessanter Materialien dar. Die Untersuchung von nitridischen Hochdruckphasen verspricht Materialien mit potentiell ausgezeichneten Eigenschaften. Das im Jahr 1999 entdeckte kubische Siliziumnitrid mit Spinellstruktur ( $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) [5], eine Hochdruckmodifikation des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ist mit einer außergewöhnlich hohen Härte von 30 bis 43 GPa [6], einer Oxidationsbeständigkeit von  $>1200$  °C und einer thermischen Stabilität  $>1300$  °C [7] ein neuer Kandidat für ein ultrahartes Material. Insbesondere die kurzen Bindungsabstände und hohe Bindungsenergien, welche sich durch die Hochdruck-Phasenumwandlung ergeben, führen zu diesen besonderen Eigenschaften. Durch die erfolgreiche Schockwellensynthese von reinphasigem  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  kann dieses Material nun auch in industriell relevanten Mengen verfügbar gemacht werden [8].

Ein weiteres Nitrid mit außerordentlichen Eigenschaften ist Aluminiumnitrid, welches aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit für Spezialanwendungen als Wärmesenke in elektronischen Bauteilen eingesetzt wird. Die Hochdruckmodifikation des AlN mit Kochsalzstruktur (rs-AlN) ist

zwar aus der Literatur bekannt, wurde aber bisher nur wenig untersucht. In Analogie zu den Hochdruckphasen in anderen nitridischen Systemen (BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), lassen sich für diese Material interessante Eigenschaften, wie hohe Härte und eine noch höhere Wärmeleitfähigkeit gegenüber der Normaldruckmodifikation vermuten. In den letzten Jahrzehnten wurden intensive Untersuchungen der III-V-Halbleiter (AlN, GaN, InN, BN, etc.) durchgeführt. Aufgrund der relativ hohen Bandlücken, sowie guten mechanischen Eigenschaften ergeben sich interessante Anwendungsgebiete in der Optoelektronik, z.B. für kurzweilige Leuchtdioden, Laserdioden und optische Sensoren.

Die HP-HT-Synthese ist ein leistungsfähiges Werkzeug, um neue High-Tec-Materialien für spezielle Anwendungen zu entwickeln. Ebenso ist die Erforschung von strukturellen Phasenumwandlungen und metastabilen Hochdruckphasen von wissenschaftlichem und technologischen Interesse, da sich eine Vielzahl an Verbindungen mit ganz neuen Eigenschaften herstellen lassen [9]. Die wichtigsten Instrumente zur Untersuchung von Materialien unter hohen Drücken sind Diamantstempelzellen (DACs). Auf die Probe, die sich zwischen zwei Diamantstempeln befindet, kann hierbei ein Druck von 0,1 bis 500 GPa ausgeübt werden. Durch resistives oder Laserheizen können dabei simultan bis zu 7000 °C Proben temperatur erreicht werden [10]. Durch spezielle Versuchsaufbauten können in-situ Untersuchungen durchgeführt werden: Röntgendiffraktometrie (XRD), Spektroskopie (IR, Raman), Neutronenbeugung (ND), Kompressibilitätsmessungen, uvm. Die Probenmengen sind jedoch auf Nanogramm bis wenige Mikrogramm beschränkt. Die zweite wichtige Gruppen sind die sogenannten „Großvolumenpressen“ (engl. „large volume press“), wozu die Mehrstempelpressen (MAPs), Toroidpressen, Belt-Pressen und Kolbenzylinderpressen zählen [11]. Durch die signifikante Vergrößerung des Probenvolumen wird gegenüber den DACs ein Vielfaches der Presskraft ( $P = \frac{F}{A}$ ) benötigt. Der limitierende Faktor für großvolumige Pressen ist jedoch nicht allein die Presskraft (bis zu mehrere tausend Tonnen), sondern ebenso die mechanische Stabilität des Presswerkzeugs. Durch Verwendung von Diamantstempeln können immerhin Drücke bis 60 GPa erzeugt werden. Bei Drücken von 5 bis 10 GPa können mit den großvolumigen Pressen bereits technologisch relevante Mengen Diamant und c-BN hergestellt werden [10]. Eine weitere Steigerung, sowie die Kombination der positiven Eigenschaften von DACs (sehr hohe Drücke) und der großvolumigen Pressen (große Probenmengen), bieten dynamische Schockwellenmethoden. Hierbei können ultrahohe Drücke von mehreren tausend Gigapascal (bis 50 000 GPa) und Temperaturen bis mehrere Millionen K erreicht werden. Die Probenmengen für die Versuche liegen im Milligramm- bis Dekagrammbereich. Die Schockwellensynthese von Diamant [12, 13], c-BN [14–16] und  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  [8, 17] ist ebenfalls bekannt. Signifikanter Nachteil dieser Methode ist, dass der Druck nur für den Bruchteil einer Sekunde auf die Probe wirkt und damit oftmals keine vollständige Umsetzung des Materials geschieht. Die Vorhersage, Messung und Steuerung von Druck- und Temperatur ist gegenüber den statischen Methoden nur begrenzt möglich. Eine in-situ Beobachtung (z.B. von Phasenumwandlungen) mit materialwissenschaftlichen Methoden ist nicht möglich. Aufgrund der sehr schnellen Prozesse, können nur feine Pulver (Nanometer bis Mikrometer), nicht jedoch Einkristalle mit größeren Abmessungen hergestellt werden. Da bei der Schockwellensynthese immense Kräfte wirken, ist ebenso die Rückgewinnung der Probe eine große Herausforderung. Aus diesem Grund war die Voraussetzung für die experimentellen Arbeiten ein funktionierendes Probenrückgewinnungssystem bis 100 GPa, welches in der Dissertation von T. Schlothauer genauer beschrieben ist [18].

Die vorliegende Arbeit zur Schockwellensynthese und Charakterisierung von rs-AlN (rs = „rock-salt“, Kochsalzstruktur) entstand in den Jahren 2010 bis 2013 im Rahmen des Forschungsprojektes „Funktionales Strukturdesign neuer Hochleistungswerkstoffe durch Atomares Design und Defekt-Engineering (ADDE)“, welches durch die sächsische Exzellenzinitiative auf der Basis von Spitzentechnologieclustern finanziert wurde. Im Teilprojekt 12 „Neue Volumen-Hartstoffe“ wurden Materialien im Stoffsystem M-Al-Si-N (M = Ti, Cr, Zr) untersucht, mit dem Ziel eine neue



---

Generation von Volumenhartstoffen zu entwickeln. Als ein Teil dieses Forschungsvorhabens wurde das binäre System Al-N unter hohen Drücken erforscht. In dem Schwerpunktprogramm (SPP) 1236 „Strukturen und Eigenschaften von Kristallen bei extrem hohen Drücken und Temperaturen“<sup>1</sup>, sowie im Dr.-Erich-Krüger-Forschungskolleg des Freiburger Hochdruck-Forschungszentrum (FHP)<sup>2</sup> wurden Phasen im quaternären System Si-Al-O-N, sowie die ternären und binären Randsysteme bei hohen Drücken und Temperaturen untersucht. Zielstellung der Arbeit war die Synthese und die Untersuchung, unter welchen Druck-Temperatur-Bedingungen sich rs-AlN bildet. Dabei soll insbesondere der Einfluss der Parameter der Schockwellensynthese, sowie die Wahl der Ausgangsprodukte beschrieben werden.

Auch wenn bereits durch andere Arbeitsgruppen einige Untersuchungen zu den Eigenschaften rs-AlN durchgeführt wurden, gab es im Vorfeld der vorliegenden Arbeit keine umfassenden Studien zu mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften, sowie der Stabilität der Kochsalzstruktur des AlN. Diese Arbeit sollte dazu einen Beitrag leisten. Da mittels der Synthesen kein reinphasiges und chemisch sauberes Material, sowie lediglich Pulver bzw. Pulvergemische der Hochdruckphase des rs-AlN (kein einkristallines oder polykristallines Material) hergestellt werden kann, soll auf die elektronischen und optischen Eigenschaften nicht näher eingegangen werden. Untersuchungen anderer Autoren geben jedoch einen Hinweis darauf, dass sich in diesem Bereich ebenfalls interessante Anwendungsfelder für rs-AlN ergeben könnten [19, 20].

---

<sup>1</sup><http://www.spp1236.de/>

<sup>2</sup><http://tu-freiberg.de/ze/hochdruck/index.html>

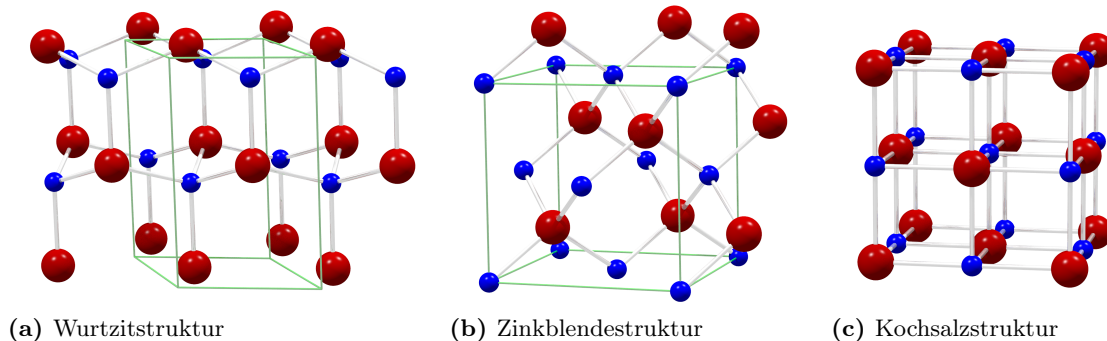


## 2 Grundlagen

### 2.1 Aluminiumnitrid

#### 2.1.1 Kristallstrukturen von Aluminiumnitrid

Aluminiumnitrid kristallisiert unter Normalbedingungen in der hexagonalen Wurtzitstruktur (w-AlN bzw.  $\alpha$ -AlN). Dabei ist jedes Aluminium-Atom von vier Stickstoffatomen koordiniert und bildet charakteristische Sechser-„Ringe“. Die Stickstoffatome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung (Stapelfolge ABAB), deren Tetraederlücken zur Hälfte mit Aluminiumatomen gefüllt sind. Der Bindungscharakter von AlN ist teils ionisch und teils kovalent (Philips-Ionizität  $f_i = 0,449$ ) [21]. Eine weitere Modifikation von Aluminiumnitrid ist die Zinkblendestruktur (zb-AlN bzw.  $\beta$ -AlN). Hierbei ist das Aluminium ebenfalls vierfach mit Stickstoff koordiniert. Betrachtet man die Struktur entlang der Raumdiagonalen  $[111]$  ergibt sich die Stapelfolge ABCABC. Da die Zinkblendestruktur nur als Dünnschicht auf geeigneten Substraten (z.B. Si und TiN) vorkommt [22–24], soll auf diese nicht weiter eingegangen werden. Die dritte bekannte Struktur ist die in dieser Arbeit untersuchte Kochsalzstruktur (rs-AlN von engl. „rocksalt“ bzw.  $\gamma$ -AlN, auch NaCl). Hier ist jedes Aluminiumatom mit sechs Stickstoffatomen oktaedrisch koordiniert (siehe Tabelle 2.1 und Abbildung 2.1).



**Abb. 2.1:** Kristallstrukturen von AlN: (a) Wurtzit, (b) Zinkblende, (c) Kochsalz. In rot sind die Aluminiumatome dargestellt, blau die Stickstoffatome und grün die jeweiligen Elementarzellen.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass in der Literatur oftmals der Begriff „kubisches Aluminiumnitrid“ bzw.  $c$ -AlN verwendet wird, was jedoch gelegentlich zu Verwirrungen führt, da nicht eindeutig ist, ob die Zinkblende- oder Kochsalzstruktur gemeint ist. Aus diesem Grund werden die eindeutigen Bezeichnungen w-AlN, zb-AlN und rs-AlN verwendet. Die Bezeichnung einer Phase nach ihrer Kristallstruktur (rocksalt AlN, rs-AlN) ist ebenso in der Literatur der (Hochdruck)-Halbleiterwissenschaft zu finden und erlaubt dadurch eine eindeutige Zuordnung der Phase. In der Literatur zu Hartstoffschichten wird für die Kochsalzstruktur des AlN und der Mischnitride M-Al-N (Ti-Al-N, Cr-Al-N und Zr-Al-N) die Bezeichnung des Bravais-Gitters (kubisch flächenzentriert, kfz bzw. engl. cubic face centered, fcc), folglich kfz-AlN bzw. fcc-AlN verwendet.

Für die hexagonal dichteste Kugelpackung ergibt sich rein rechnerisch ein ideales Verhältnis der  $c$ - zur  $a$ -Achse von  $\sqrt{8/3} = 1,633$ . Das  $c/a$ -Verhältnis von w-AlN ist mit 1,601 bei Umgebungsbedingungen kleiner, im Vergleich zu fast allen anderen Substanzen mit Wurtzitstruktur. Aus

**Tab. 2.1:** Kristallstrukturen von AlN.

	w-AlN	rs-AlN	zb-AlN
Struktur (Prototyp) [25]	Wurtzit (B4)	Kochsalz (B1)	Zinkblende (B3)
Kristallsystem	hexagonal	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)
Formeleinheiten je EZ ( $Z$ )	2	4	4
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a$ 3,11197 [26] $c$ 4,98089	4,0450 [27]	4,38 [24] [1 1 1]: 7,586
Volumen der EZ [ $\text{\AA}^3$ ]	41,77	66,18	84,03
Röntgendichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,26	4,11	3,24
Wyckoff-Positionen	Al 2b ( $1/3, 2/3, 0$ ) N 2b ( $1/3, 2/3, 0,3869$ )	4a (0,0,0) 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ )	4a (0,0,0) 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ )
Koordinationszahl ( $KZ$ )	4	6	4
Atomabstände [ $\text{\AA}$ ]	Al-N 1,883 1,927	2,023	1,897
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	Al-N-Al 107,41 111,45	90,00	109,47

diesem Missverhältnis von 2% ergibt sich eine Verzerrung der  $\text{AlN}_4$ -Tetraeder. Eine Erhöhung des Drucks führt zu einer steigenden Verzerrung und damit der weiteren Verringerung von  $c/a$  [28]. Lawaetz legte dar, dass die Wurtzit-vs.-Zinkblende-Stabilität entscheidend von der Verzerrung des Gitters und der daraus resultierenden Abweichung vom idealen  $c/a$ -Verhältnis abhängt [29]. Da die Bildungsenthalpien für w-AlN und zb-AlN nahezu gleich sind, kann die Zinkblende-Struktur nur durch homo- oder heteroepitaktisches Aufwachsen auf eine Substrat mit ähnlichen Gitterparametern hergestellt werden.

Amorphes Aluminiumnitrid kann ebenso als Pulver oder Schicht durch Reaktion von Aluminiumchlorid mit Ammoniak aus der Gasphase mit chemische Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt werden [30]. Darüber hinaus bildet w-AlN durch den Einbau von Sauerstoff verschiedene Polytypoide, die im Abschnitt 2.2 beschrieben sind.

### 2.1.2 Eigenschaften von wurtzitischem Aluminiumnitrid

Reines Aluminiumnitrid ist transluzent, jedoch verursachen Verunreinigungen Färbungen, so dass typische Keramiken eine hellgraue Farbe besitzen. Wurtzitisches Aluminiumnitrid hat einen außergewöhnlichen hohen Wärmeleitfähigkeitswert  $\lambda$  von 319 W/m K (theoretisch für einkristallines AlN bei 300 K), was 80% des Wertes von reinem Kupfer entspricht [31]. Für AlN-Keramiken ergeben sich immerhin noch Werte von 100 bis 220 W/m K [32, 33]. Der Wert der Wärmeleitfähigkeit von AlN-Keramiken hängt sehr stark von Punktdefekten durch den Einbau von Fremdatomen (vor allem Sauerstoff) ab, wobei bereits wenige Prozent Sauerstoff zu einer drastischen Verringerung der Wärmeleitfähigkeit führen. Durch Porosität und Fremdphasen (z.B. durch Sinteradditive) wird die Wärmeleitfähigkeit ebenso reduziert.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient wird im Temperaturbereich  $293\text{ K} < T < 1700\text{ K}$  mit folgender Funktion beschrieben [34]:

$$\Delta a/a = -8,679 \times 10^{-2} + 1,929 \times 10^{-4} \cdot T + 3,400 \times 10^{-7} \cdot T^2 - 7,969 \times 10^{-11} \cdot T^3 \quad (2.1a)$$

$$\Delta c/c = -7,006 \times 10^{-2} + 1,583 \times 10^{-4} \cdot T + 2,719 \times 10^{-7} \cdot T^2 - 5,834 \times 10^{-11} \cdot T^3 \quad (2.1b)$$

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von AlN und Si sind bei Raumtemperatur nahezu gleich und liegen näher zusammen, als die von SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Si [34]. Darum ergeben sich kleine thermisch induzierte Spannungen bei einem Si/AlN-Verbund.

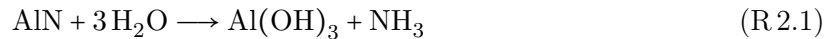
Für 300 K ergibt sich eine spezifische Wärmekapazität  $c_P$  von  $30,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die spezifische Wärmekapazität von AlN in Abhängigkeit der Temperatur wird durch folgende Funktionen beschrieben [35]:

$$300 < T < 1800 \text{ K} \quad c_P = 45,94 + 3,347 \times 10^{-3} \cdot T - 14,98 \times 10^5 \cdot T^{-2} \quad (2.2a)$$

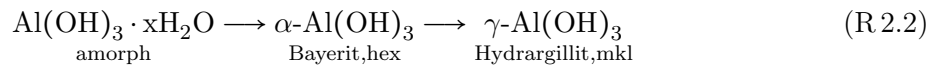
$$1800 < T < 2700 \text{ K} \quad c_P = 37,34 + 7,866 \times 10^{-3} \cdot T \quad (2.2b)$$

Aluminiumnitrid ist ein Halbleiter mit großer Bandlücke ( $E_g = 6,2 \text{ eV}$ ) [36] und großem elektrischen Widerstand  $\rho$  ( $>10^{11} \Omega \text{ m}$ ) [37]. Wurtzitisches Aluminiumnitrid ist nicht zentrosymmetrisch und besitzt deshalb eine polare Achse. Daraus resultieren eine hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_\infty = 4,84$  und  $\epsilon_0 = 9,14$ ) [38], sowie das Auftreten piezoelektrischer Felder ( $e_{33} = 1,46 \text{ C/m}^2$  und  $e_{31} = -0,60 \text{ C/m}^2$ ) [39, 40].

Aluminiumnitridpulver weist eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf, sodass bereits normale Luftfeuchte ausreicht, um feines Pulver zu amorphem Aluminiumhydroxid und Ammoniak zu zersetzen:



Aus diesem Grund besitzt AlN-Pulver einen charakteristischen ammoniakartigen Geruch. Das amorphe Aluminiumhydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wandelt sich langsam in die wasserfreie alpha- und danach in die beta-Phase um.



Aluminiumnitridkeramik (Verwendung siehe Abschnitt 2.1.4) weist aufgrund der kleineren Oberfläche im Vergleich zum Pulver nahezu keine Hydrolyseempfindlichkeit auf. In Natronlauge zersetzt sich AlN (Pulver und Keramik) zu Natriumaluminat:

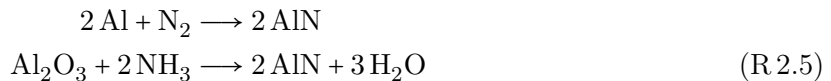
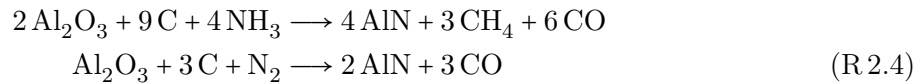


AlN-Keramiken zeigen eine gute Beständigkeit gegenüber verdünnten und konzentrierten Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Königswasser und 40 %ige HF) und sind gegenüber den meisten Metallschmelzen und Salzschmelzen ebenfalls beständig [32]. AlN-Keramiken beginnen ab  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Oxidschicht zu bilden, bei Pulvern geschieht dies bereits ab  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei Temperaturen  $>2200 \text{ }^\circ\text{C}$  schmilzt AlN in Stickstoffatmosphäre ( $2750 \text{ }^\circ\text{C}$  bei  $100 \text{ atm N}_2$ ), in Vakuum dissoziiert es bereits ab etwa  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  [32].

Die Thermoschockbeständigkeit von Aluminiumnitridkeramiken ist gut, der Elastizitätsmodul  $E$  beträgt  $310 \text{ GPa}$ , die Biegebruchfestigkeit über  $350 \text{ MPa}$  und die Risszähigkeit  $K_{Ic}$   $2,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  [32]. Die Härte schwankt für heißgepresste Keramiken je nach Korngröße zwischen  $1150$  bis  $1560 \text{ HV}$  [41]. AlN-Keramiken sind mit allen gängigen Verfahren metallisierbar, wodurch Hart- und Weichlöten zum Einbinden des Bauteils möglich ist. Während anfangs vor allem das Direct Copper Bonding (DCB)-Verfahren verwendet wurde, wird heute zunehmend das Aktivlotverfahren AMB (active metal brazing) aufgrund der wesentlich höheren mechanischen Festigkeiten eingesetzt. Die Durchschlagsfestigkeit  $E_d$  von AlN-Keramiken, die für den Einsatz als Isolator entscheidend ist, liegt bei  $20 \text{ kV/mm}$ , wird aber durch Beimengungen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  verringert. Da die Art, Homogenität und Verteilung der Glasphase für die Durchschlagsfestigkeit einen entscheidenden Einfluss hat, können durch Abdampfen der Korngrenzphasen Werte von über  $30 \text{ kV/mm}$  erreicht werden. Die relativ hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r = 8,6 \text{ F m}^{-1}$  bei  $1 \text{ MHz}$ ) und der hohe Verlustwinkel ( $\tan\delta = 0,5 \cdot 10^{-3}$  bei  $1 \text{ MHz}$ ) schränken die Eignung von Aluminiumnitrid in der Hochfrequenztechnik bzw. wenn eine schnelle Datenübertragung gefordert ist, ein [32].

### 2.1.3 Herstellung von wurtzitischem Aluminiumnitrid

Aluminiumnitrid wird hauptsächlich durch carbothermische Umsetzung von Aluminiumoxid im Stickstoff- bzw. Ammoniakstrom bei Temperaturen  $>1600\text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Reaktion R.2.4) hergestellt. Eine zweite Variante ist die Direktnitridierung aus Aluminium oder Aluminiumoxid bei Temperaturen  $>900\text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Reaktion R.2.5) [32, 42].



Gerade bei der ersten Variante ist jedoch die Verunreinigung des Endprodukts relativ hoch (1 % Sauerstoff, 0,1 bis 0,2 % Kohlenstoff, sowie Silizium und Erdalkalimetalle), was der Hauptnachteil dieser Methode ist. Hochreine AlN-Pulver können durch Umsetzung organometallischer Precursoren im Ammoniakstrom erhalten werden [43, 44]. Nanopulver von Aluminiumnitrid werden typischerweise durch Plasma-Gasphasenabscheidung im Stickstoff- bzw. Ammoniakstrom erzeugt, wobei auch eine Vielzahl von weiteren Prozessen existieren [45, 46].

Die Aufbereitung von AlN-Pulver zur Keramikherstellung und die Formgebung geschieht mit den gängigen Verfahren. Zur Herstellung dünner Platten bis 1,5 mm als Substratmaterial kommt das Foliengießen zum Einsatz. Die Verdichtung beim Sintern von AlN kann entweder durch hohen Druck oder Zugabe von Sinteradditiven (Seltenerdoxide oder Erdalkalioxide) geschehen [32, 33, 41]. Da Verunreinigungen die Wärmeleitfähigkeit immens herabsetzen, wird typischerweise Yttriumoxid als Additiv für bestmögliche Ergebnisse verwendet. Dieses bildet während dem Sintern Yttrium-Aluminat-Phasen. Dadurch sind zwar vergleichsweise hohe Sintertemperaturen nötig, es können aber reproduzierbare Produkte mit hoher Wärmeleitfähigkeit und guten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden. Die Grünkörper werden je nach Korngröße bei Temperaturen zwischen 1600 bis 1900  $^\circ\text{C}$  in Stickstoffatmosphäre gesintert. Durch den Einsatz feiner AlN-Pulver können homogenere Gefüge und kleinere Korngrößen erreicht werden, wodurch die Biegebruchfestigkeit  $\sigma_B$  der Keramiken auf über 500 MPa ansteigt. Diese Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist die Voraussetzung für den großflächigen Einsatz von AlN-Substraten [32].

AlN-Einkristalle zur Herstellung von Substraten für die Halbleitertechnologie (Verwendung siehe Abschnitt 2.1.4) werden durch physikalischen Gasphasentransport (PVT) bei Temperaturen über 2000  $^\circ\text{C}$  in Stickstoffatmosphäre ( $>500\text{ mbar}$ ) gezüchtet [47, 48]. Die Züchtung erfolgt durch Sublimation und Rekondensation des AlN auf AlN-Keimen (homoepitaktisch) oder auf SiC-Keimen (heteroepitaktisch). Nadelförmige und unregelmäßige AlN-Einkristalle können durch eine HP-HT-Synthese ( $\leq 1\text{ GPa}$ ,  $\leq 1700\text{ }^\circ\text{C}$ ) aus Aluminium und Stickstoff hergestellt werden [49]. Epitaktische AlN-Schichten bzw. AlGaInN-Schichten werden insbesondere durch metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) und plasmainduzierte Molekularstrahlepitaxie (PIMBE) produziert [50–52].

### 2.1.4 Verwendung von Aluminiumnitrid

Besonders die außergewöhnlich hohen Wärmeleitfähigkeitswerte kombiniert mit hervorragenden elektrischen und mechanischen Eigenschaften von AlN-Keramiken, bringen Vorteile gegenüber den günstigeren Alternativen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Steatit oder Cordierit. Noch bessere Wärmeleitfähigkeiten von Dielektrika als AlN bieten Berylliumoxid, c-BN und Diamant. Berylliumoxid wird jedoch aufgrund der Toxizität der Stäube kaum noch verwendet und sowohl c-BN, als auch Diamant sind aufgrund der Hochdrucksynthese sehr kostenintensiv. AlN-Keramiken werden in Form von

Substraten (gewöhnliche und metallisierte Substrate, DCB-Substrate, Dünnschicht- und Dickschichtsubstrate, Einbrand-Mehrlagenpakete), Kühlern und Bauteilen in der Leistungs- und Mikroelektronik verwendet [32, 53, 54]. Aufgrund der oben genannten Eigenschaften werden die Bauteile in der Luft- und Raumfahrt, sowie der Antriebstechnik von S- und U-Bahnen verwendet. Als Wärmesenke wird Aluminiumnitrid z.B. für ungekühlte Hochleistungslaserdioden eingesetzt. Als elektrischer Isolator kommen AlN-Keramiken für eine Vielzahl von Anwendungen, z.B. in der Halbleiterindustrie, bei Elektronenröhren, in der Optoelektronik und Sensortechnik zum Einsatz. Als Substrat findet AlN bei Si-Halbleiterbauelementen und bei Leistungselektronikbauelemente Verwendung. Aufgrund der großen Bandlücke und der hohen Härte besteht wachsendes Interesse an den III-V-Halbleitern, wie AlN, GaN und ihren Mischkristallverbindungen  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Besonders für die Opto- und Mikroelektronik ergeben sich interessante Anwendungsgebiete [51, 52, 55]. Aluminiumnitrid wird z.B. in piezoelektrischen Dünnschichten auf Silizium-Basis als aktives Sensormaterial eingesetzt. Aufgrund der geringen Absorption im ultravioletten Bereich wird Aluminiumnitrid als Fenstermaterial in der Optoelektronik eingesetzt. Gegenüber den anderen III-V Halbleitern eignet sich AlN aufgrund seiner hohen Bindungsstärke (hoher Kompressionsmodul, hohe Härte) und seines hohen Schmelzpunktes besonders beim Einsatz unter extremen Bedingungen. Neuere Arbeiten postulieren den Einsatz von AlN:Sc als Material für verdünnte magnetische Halbleiter (DMS) für Spintronic-Anwendungen [56] oder Epitaxieschichten auf AlN-Basis für optische Anwendungen im fernen UV (200 nm) [36, 57]. AlN-Keramiken werden außerdem neben  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiC wegen ihrem geringen Gewicht bei gleichzeitig hoher Festigkeit als Panzerungsmaterial für Satelliten, Raumfahrzeuge, Raumstationen, aber auch Fahrzeugen und im Personenschutz verwendet [58, 59]. Im Vergleich zu anderen hochfesten Keramiken, zeigt AlN bei sehr hohen Einschlagsgeschwindigkeiten ( $>2,0$  km/s) die beste Performance [60]. Weniger geeignet sind Aluminiumnitridkeramiken beim Einsatz bei Temperaturen über  $1000^\circ\text{C}$ , in wasser- oder sauerstoffhaltiger Umgebung, sowie bei mechanischer Belastung bei gleichzeitiger Benetzung mit Wasser [32].

### 2.1.5 Phasenumwandlung in die Kochsalzstruktur und Eigenschaften der Hochdruckmodifikation

Die strukturellen Eigenschaften der Hochdruckphasen von III-V-Halbleitern mit Wurtzitstruktur (Strukturtyp B4) werden vermutlich maßgeblich von der Ionizität bestimmt. Die meisten III-V Halbleiter wandeln unter hohem Druck in die  $\beta$ -Sn-Struktur um, während Halbleiter mit mehr ionischen Charakter (z.B. II-VI Halbleiter) in die Kochsalzstruktur (Strukturtyp B1) umwandeln [61]. Aufgrund des gemischten Bindungscharakters von AlN ( $f_i = 0,445$ ) gab es sowohl Vermutungen, dass AlN unter hohem Druck in die  $\beta$ -Sn, als auch in die Kochsalzstruktur übergeht. Einige der bekannten Hochdruckphasen mit Kochsalzstruktur wandeln sich bei noch höheren Drücken in andere Strukturen (z.B.  $\beta$ -Sn) um. Es wurde sowohl durch Experimente (bis 150 GPa) [62, 63], als auch Berechnungen (bis 200 GPa) [64] nachgewiesen, dass bei AlN die Kochsalzstruktur auch bei höheren Drücken stabil bleibt.

Das ideale  $c/a$ -Verhältnis für die Wurtzitstruktur ist 1,633 (AlN: 1,601) und das ideale  $u$  (relative Verschiebung entlang der  $c$ -Achse) ist 0,375 (AlN: 0,382). Durch Erhöhung des Drucks kommt es zur Verzerrung und Destabilisierung der Struktur. Erstmals wurde 1973 von van Vechten in Analogie zu anderen III-V-Halbleitern vorhergesagt, dass Aluminiumnitrid bei Raumtemperatur bei einem Druck von 90 GPa in die metallische  $\beta$ -Sn-Struktur umwandelt [65]. Diese Vermutung bestätigte sich jedoch nicht, da AlN eine höhere Ionizität besitzt und weniger metallischen Charakter. Tatsächlich wurde die Phasenumwandlung in die Kochsalzstruktur 1982 von Kondo et al. mit Schockwellenexperimenten mittels Hugoniot-Messungen untersucht [66]. Bei einem Druck von  $21 \pm 1$  GPa wurde ein Sprung in der Hugoniotkurve, verbunden mit einer Volumenänderung von 20 % beobachtet, welche auf die Umwandlung in die neue Struktur zurück geführt wurde. Bei

dieser Art von Messungen wird die Probe jedoch prinzipiell sehr fein zerstäubt und konnte nach dem Versuch nicht zurück gewonnen werden. Die erste Synthese von rs-AlN führte Vollstädt im Jahr 1990 mit einer MAP durch. Das Ausgangsmaterial (wurtzitische Aluminiumnitrid) wurde einem Druck von 16,5 GPa und einer Temperatur von 1400 bis 1600 °C ausgesetzt und danach auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt und entlastet [27]. Der erhaltene w-AlN/rs-AlN-Sinterkörper zeigt hohe Härten ( $\leq 4500$  HV), einen hohen elektrischen Widerstand ( $10^{14}$   $\Omega$  m) und eine thermische Leitfähigkeit von 250 bis 600 W/mK, welche bis zu sechsmal höher im Vergleich zu w-AlN-Keramiken ist [67]. Berechnungen zur Hochdruckmodifikation von Aluminiumnitrid zeigen, dass rs-AlN bei Normaldruck eine indirekte Bandlücke  $E_g$  von 4,04 eV [68], 4,53 eV [20], bzw. 4,65 eV [19] besitzt und transparent vom teilweise ultravioletten bis zum sichtbaren Bereich des Lichts ist [20]. Die dielektrische Konstante im Hochfrequenzbereich wurde mit  $\epsilon_\infty = 5,03$  berechnet [69]. Diese physikalischen Eigenschaften zeigen das hohe Potential von Kochsalz-Aluminiumnitrid als Hartstoff, als Substratmaterial für die Mikroelektronik und mögliches Wirtsgitter zur Herstellung neuer Leuchtstoffe, wie sie derzeit gerade in den neuen LED-basierten Leuchtmitteln zum Einsatz kommen.

**Tab. 2.2:** Phasenumwandlung von w-AlN $\rightarrow$ rs-AlN (Experimentelle Ergebnisse).  $P_{T,c}$ : Druck für vollständige Phasenumwandlung (phase transition completion).

Method	Nachweis	Druck <sup>a</sup> [GPa]	Temp. [°C]	$\Delta V$ [%]	$a^b$ [Å]	Kommentare	Jahr	Ref.
Schock	Hugoniot	21,0		22,0		NaCl-Struktur in Analogie zu ZnS vermutet	1982	[66]
MAP	XRD	16,5	1400-1600	21,0	4,045		1990	[27]
DAC	Farbänderung	16-17	RT				1991	[70]
DAC	In-situ XRD	22,9 <sup>c</sup>	RT	17,9	3,938 <sup>d</sup>		1992	[28]
DAC	Raman	16-17	RT				1993	[71]
DAC	In-situ XRD	14,0	RT	18,6	4,043	$P_{T,c} \approx 20$ GPa	1993	[72]
Schock	Hugoniot	22,0		20,0			1994	[73]
Schock	Hugoniot	19,0	RT				1994	[74]
DAC	In-situ XRD	20,0	RT			$P_{T,c} = 31,4$ GPa	1997	[62]
Schock	Hugoniot	19,2		21,0		$P_{T,c} \approx 75$ GPa	1999	[63]
DAC	In-situ XRD	14,5	RT	20,5	4,045	$P_{T,c} \approx 35$ GPa; AlN-Nanopulver	2004	[75]
DAC	In-situ XRD	24,9	RT	20,0	4,064	$P_{T,c} = 45,4$ GPa; AlN-Nanodrähte	2006	[76]
DAC	Raman	18,0 <sup>e</sup>	RT				2008	[77]
DAC	Raman	24,4	RT			$P_{T,c} \leq 33,1$ GPa; AlN-Nanodrähte	2010	[78]
DAC	SHG	16,0	RT			Druckmedium KCl (nicht hydrostatisch)	2012	[79]
DAC	SHG	22,5	RT			Druckmedium Ne (quasi- hydrostatisch)	2012	[79]

<sup>a</sup> Druck für Beginn der Phasenumwandlung (onset)

<sup>b</sup> Gitterkonstante  $a$  für rs-AlN bei Raumtemperatur und Normaldruck

<sup>c</sup> visuell: 18-20 GPa

<sup>d</sup> Gitterkonstante  $a$  bei  $30,0 \pm 0,8$  GPa

<sup>e</sup> beim Entlasten unterhalb 1,3 GPa teilweise Rückumwandlung in w-AlN, da Phasenumwandlung bei max. 25 GPa nicht vollständig

Weitere experimentelle Untersuchungen von rs-AlN wurden von anderen Forschergruppen mit



DACs durchgeführt. Die Phasenumwandlung wurde durch Farbänderung [70], anhand des Ramanpektrums [71, 77] oder in-situ XRD [28, 62, 72] bestimmt (siehe Tabelle 2.2). Die Tabelle zeigt, dass die experimentell ermittelten Drücke für die Phasenumwandlung ( $P_T$ ) stark streuen. Da sich die Experimente mehr oder weniger weit vom chemischen Gleichgewichtszustand befinden, kommen kinetische Effekte und die chemische Potentialbarriere zum Tragen, sodass ein Druck oberhalb des Gleichgewichtsdruck für die B4→B1-Umwandlung bzw. unterhalb des Gleichgewichtsdruck für die B1→B4-Umwandlung benötigt wird. Die höheren Umwandlungsdrücke unter dynamischer Belastung ergeben sich, da eine größere Belastung nötig ist, um die Kinetik zu beschleunigen und die Defekte im Material zu generieren [80]. Eine neuere Untersuchung zeigt außerdem, dass der Umwandlungsdruck bei statischer Belastung unter quasi-hydrostatischen Bedingungen (22,5 GPa) höher ist, als unter nicht hydrostatischen Bedingungen (16 GPa). Gleichzeitig ist unter quasi-hydrostatischer Belastung das Zweiphasengebiet aufgrund der kinetischen Hemmung der Phasenumwandlung nur halb so groß, wie bei nicht hydrostatischer Belastung [79]. Die Autoren vermuten, dass dieser Zusammenhang die Diskrepanz zwischen den experimentellen Werten anderer Autoren erklären. Der mit ab-initio-Methoden berechnete Gleichgewichtsdruck (Enthalpien der beiden Phasen sind gleich) schwankt nach dem Berechnungsansatz zwischen 4,6 bis 26,9 GPa (siehe Tabelle 2.3). Für die meisten Berechnungen ist der Umwandlungsdruck geringer als die experimentelle bestimmten Werte, die aufgrund der oben beschriebenen kinetischen Barriere meist über 20 GPa liegen. Cai et al. berechnet eine Aktivierungsenthalpie  $\Delta H$  von 0,287 eV/Paar am Umwandlungspunkt im chemischen Gleichgewicht ( $P_T = 9,8$  GPa) [81]. Um diese Energiebarriere zu überwinden, wird bei gegebenem Druck eine bestimmte Aktivierungsenergie, z.B. durch Zufuhr von Wärme, benötigt. Mit ansteigendem Druck sinkt die Aktivierungstemperatur für die B4→B1-Umwandlung, während die Temperatur für die Rückumwandlung B1→B4 steigt. Es existiert ein breiter Übergangsbereich (Hysterese), in dem sowohl die wurztitische, als auch die Kochsalzphase stabil sind. Nach Cai ist der Druck für den Beginn der B4→B1-Umwandlung bei 300 K 21 GPa, während er für die Rückumwandlung B1→B4 kleiner als 0 GPa ist, d.h. die kinetische Hemmung ist so groß, dass die Kochsalzstruktur beim Entlasten auf atmosphärischen Druck erhalten bleibt [81]. Diese zwei Umwandlungsdrücke ergeben die obere und untere Grenze der Hystereseurve.

Ein Phasendiagramm von Aluminiumnitrid wurde von Siegel et al. aus der freien Gibbsenergie  $G$  mittels quasi-harmonischer Annäherung berechnet (siehe Abbildung 2.2a). Die Ergebnisse neuerer DAC-Experimente, in denen die Phasenumwandlung mittels Frequenzverdopplung (SHG) beobachtet wurde, sowie theoretische Berechnungen wurden von Bayarjargal et al. in einem weiteren Phasendiagramm dargestellt (Abbildung 2.2b).

In der Beschichtungstechnik spielen Hartstoffschichten, welche auf Mischkristallreihen wie  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  und  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  mit  $x \gtrsim 0,5$  bis 0,7 beruhen, eine wichtige Rolle [93, 94]. Sie besitzen hohe Härten und gute Oxidationsbeständigkeiten. Durch Erhitzen scheidet sich bei höheren Temperaturen rs-AlN aus den Ti-Al-N-Schichten aus und wird durch die Druckspannung in der Mikrostruktur der Schicht stabilisiert [95, 96]. Weiterhin existieren Modellrechnungen für die spinodale Entmischung von rs-AlN in den Systemen Cr-Al-N und Zr-Al-N [97, 98].

Die Herstellung von rs-AlN mittels dynamischen Methoden (Schockwellensynthese) wurde bereits durch Sekine versucht, die Experimente wurden jedoch explizit als nicht erfolgreich beschrieben [99]:

The high-pressure form of AlN has not been identified in shock-recovered samples yet ... Shock recovery experiments, however, fail to quench the high-pressure phase.

Auch durch Schockverdichtung mit AlN und AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnte die Hochdruckmodifikation rs-AlN nicht hergestellt werden, auch wenn deren Entstehung während des Schockprozesses diskutiert wird [100]:

**Tab. 2.3:** Berechnungen zur Phasenumwandlung von w-AlN→rs-AlN (Gleichgewichtsumwandlungsdruck) und Kompressionsmodul  $B_0$  von rs-AlN mit verschiedenen quantenmechanischen Methoden: Dichtefunktionaltheorie (DFT), lokale Dichtenäherung (LDA), linear muffin-tin orbital (LMTO) und generalisierte Gradientennäherung (GGA).

Methode	$P_T$ [GPa]	$\Delta V$ [%]	$B_0$ [GPa]	Jahr	Ref.
LMTO	16,6	18,1	221	1991	[70]
LDA	12,9	22,5	215	1991	[68]
DFT-LDA	12,5	19,0	270	1993	[82]
LMTO	16,6	19,0	281	1994	[19]
DFT-LDA	9,2	20,1	272	2000	[64]
DFT-LDA	8,3			2004	[83]
DFT-LDA	20,9	20,7	275	2005	[84]
DFT-GGA	26,9	20,4	261	2005	[84]
DFT-LDA	9,8			2007	[81]
DFT-LDA <sup>a</sup>	21			2007	[81]
DFT	25	19		2008	[59]
Periodic Cluster Model	4,56			2008	[85]
DFT	15,0		246	2008	[86]
DFT	17,8		253	2009	[87]
DFT-LDA	9,85		266	2009	[88]
DFT-GGA	12			2010	[89]

<sup>a</sup>  $P_T$  unter Berücksichtigung der Aktivierung bei 300 K

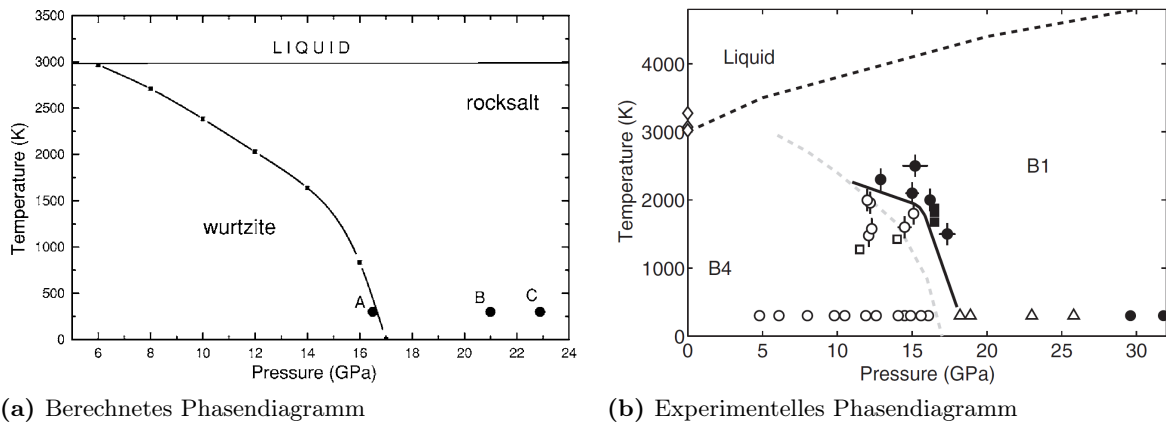
The transition for AlN occurring at approximately 20 GPa is inferred as the structural transition from the wurtzite structure to the sodium chloride structure by analogy. In only two shots, shock pressure exceeds the phase transition pressure, but the samples recovered do not include the high-pressure phase modification.

Es kann zusammengefasst werden, dass für rs-AlN bisher aus der Literatur keine Synthese mittels Schockwellen mit Rückgewinnung der Probe bekannt ist.

### 2.1.6 Einfluss der Partikelgröße auf die Wurtzit→Kochsalz-Phasenumwandlung

Das weite Feld der Nanotechnologie, also die Forschung im Größenordnungsbereich <100 nm, hat in den letzten Jahrzehnten ein besonderes Interesse geweckt. Da in diesem Bereich die Oberflächeneigenschaften eines Materials einen entscheidenden Einfluss haben, besitzen nanostrukturierte Teilchen oft grundlegend unterschiedliche Eigenschaften (chemisch, mechanisch, optisch, magnetisch) gegenüber ihren Volumenmaterialien. Nanomaterialien werden in einem breiten Anwendungsspektrum, z.B. in der Medizin, Lebensmitteltechnik, Materialwissenschaften und Nanoelektronik eingesetzt [101]. Insbesondere die Suche nach Materialien mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, hat das Interesse an Nanomaterialien für die Materialwissenschaften geweckt [102]. Bei vielen Stoffsystemen wurde nachgewiesen, dass Keramiken, die mit Nanopulvern gesintert wurden, höhere Kompressionsmodule aufweisen. Durch die Verringerung der Kristallitgröße, sowie der damit verbundenen Eigenspannungen kommt es zu einer Härtesteigerung nach der Hall-Petch-Beziehung in superharten Nanoschichten und Nanokompositen. Durch die Modifikation der Mikrostruktur und der Bildung von teilkohärenten Grenzflächen können dabei Härtewerte erreicht werden, die sogar die Härte des korrespondierenden einkristallinen Materials übersteigen [103].

Bisherige thermodynamische Untersuchungen von Phasenumwandlungen in Festkörpern gehen im Allgemeinen davon aus, dass Druck, Temperatur und chemische Zusammensetzung die einzigen Parameter sind, welche die stabile Phase bestimmen. Tatsächlich wird jedoch eine fest-fest



**Abb. 2.2:** Phasendiagramm von AlN. (a) Berechnet von Siegel et al. [90] mit ausgewählten experimentellen Ergebnissen. (A): optische Beobachtung [28, 70] und Abschrecken [27], (B): Hugoniotdaten aus Schockexperimenten [66] und (C) Röntgenbeugung [28]. (b) Experimentelles Phasendiagramm von Bayarjargal et al. [79].  $\circ$ : w-AlN,  $\bullet$ : rs-AlN,  $\triangle$ : w-AlN + rs-AlN,  $\square/\blacksquare$ : w-AlN/rs-AlN aus einer früheren Studie [27],  $\diamond$ : experimentell bestimmte Schmelzpunkte [91, 92]. Die schwarze durchgängige Linie beschreibt die Phasengrenze, die graue Linie ist die berechnete Phasengrenze nach Siegel et al. [90]. Die schwarz gestrichelte Linie beschreibt die Schmelzkurve von AlN unter der Annahme, dass die Druckabhängigkeit der von ZnO entspricht.

Phasenumwandlung ebenso von dynamischen Effekten beeinflusst, sodass aufgrund dieser Barrieren die Umwandlung erst bei höheren Drücken erfolgt. Da die Umwandlungsprozesse innerhalb abgeschlossener Domänen stattfinden, wird diese Barriere oftmals auch durch die Kristallitgröße beeinflusst. Bei den meisten Nanomaterialien kommt es im Vergleich zu Mikropulver aufgrund von höheren Oberflächenenergien zu einer Erhöhung des Umwandlungsdrucks  $P_T$  [104]. Es existieren jedoch auch einige Materialien ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), bei denen die Verringerung der Partikelgröße zum Herabsetzen des Umwandlungsdrucks führt [105–107]. Für diese Nanomaterialien wurde eine kritische Partikelgröße von ungefähr 15 nm gefunden, unter der es zu einer Volumenzunahme der Elementarzelle kommt, was vermutlich zur Herabsetzung des Umwandlungsdrucks beiträgt.

Die Phasenumwandlung in einem Material geschieht durch Keimbildung und Wachstum der neuen Phase in der Matrix der Ausgangsphase und wird durch die freie Energiebarriere  $\Delta G^*$  gesteuert (homogene Keimbildung) [108, 109]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_m - \Delta G_s)^2\rho_0^2} \quad (2.3)$$

Wenn sich eine neue Phase bildet, ändert sich die treibende Kraft  $\Delta G_m = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V$ . Das sich die Änderung der inneren Energie  $U$  und der Entropie  $S$  sich für Nanophasen im Vergleich zu mikrokristallinen Material kaum unterscheidet, trägt die Erhöhung des Terms  $P\Delta V$  zur Verringerung der freien Energiebarriere bei. Die Verzerrungsenergie aufgrund von Gitterfehlpassung wird durch  $\Delta G_s = 3E\epsilon^2/2\rho_0$  beschrieben. Durch Erhöhung der Gitterfehlpassung wird die Energiebarriere und somit der Umwandlungsdruck  $P_T$  erhöht. Da Nanomaterialien ein höheres Kompressionsmodul  $B_0$  aufweisen, ist die Volumenänderung  $\Delta V = V^A - V^B$  bei einer Phasenumwandlung A  $\rightarrow$  B größer im Vergleich zu mikrokristallinen Material. Nanokristallines  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hat ein um 50 % höheren Kompressionsmodul als Mikropulver, was zu einer Erhöhung der Volumenänderung bei dem Umwandlungsdruck von 7,3 % auf 12,1 % bewirkt. Der Umwandlungsdruck sinkt von 35 GPa auf 27 GPa [107].

Nanokristallines wurtzitisches Aluminiumnitrid (Partikelgröße 10 nm) zeigt eine um 0,8 % größere Elementarzelle gegenüber mikro-AlN, sowie eine Verringerung der Poisson-Zahl und des

Schubmoduls einhergehend mit einer Verringerung des Umwandlungsdruck auf 14,5 GPa (siehe Tabelle 2.4) [75]. Der genaue Mechanismus, der zur Verringerung des Umwandlungsdrucks für die Phasenumwandlung w-AlN $\rightarrow$ rs-AlN führt, bleibt jedoch weiterhin unklar. AlN-Nanodrähte (Durchmesser 45 nm) haben eine 1,2% größere Elementarzelle im Vergleich zu Mikropulver, obwohl die Partikelgröße oberhalb der kritischen Grenze von 15 nm liegt, was vermutlich durch die besondere Geometrie beeinflusst wird. Der Umwandlungsdruck ist im Vergleich zum Volumenmaterial wesentlich höher (24,9 GPa) und es existiert ein weiter Druckbereich (24,9 bis 45,4 GPa), in dem beide Phasen stabil sind [76].

**Tab. 2.4:** Vergleich von nano-AlN und mikro-AlN bezüglich der Phasenumwandlung, sowie des Kompressionsmodul für w-AlN und rs-AlN.

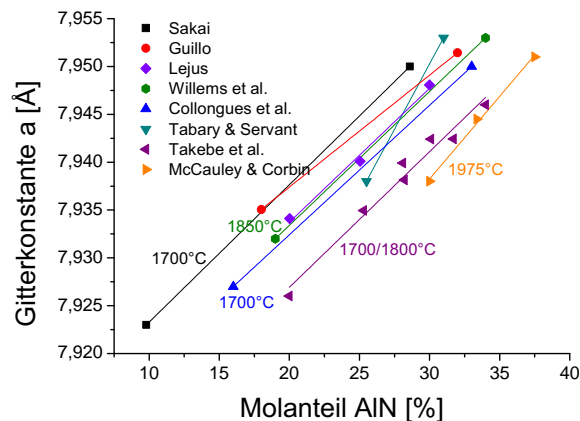
	Methode	w – AlN			$P_T$	$P_{T,c}$	rs – AlN			Ref.
		$V_0$ [Å <sup>3</sup> ]	$B_0$ [GPa]	$B'_0$			$V_0$ [Å <sup>3</sup> ]	$B_0$ [GPa]	$B'_0$	
Mikropulver	DAC	41,74	208	6,3	22,9	31,4	66,24	295	3,5	[28, 62]
Mikropulver	Schock		204		19,2	75,0		304	3,9	[63]
Nanopulver	DAC	42,09	321	4,0 <sup>a</sup>	14,5	35,0	66,16	359	4,0 <sup>a</sup>	[75]
Nanodrähte	DAC	42,26	303	4,0 <sup>a</sup>	24,9	45,4	67,14	319	4,0 <sup>a</sup>	[76]

<sup>a</sup> Kompressionsmodul  $B_0$  bei festem  $B'_0 = 4,0$  berechnet

Theoretische Berechnungen mittels des Periodic Cluster Model bestätigen den Zusammenhang, dass der Phasenumwandlungsdruck für AlN mit sinkender Kristallitgröße ebenfalls sinkt [85]. Eine molekulardynamische Simulation der w $\rightarrow$ rs-AlN Phasenumwandlung kann den beobachteten Zusammenhang der Verringerung des Umwandlungsdrucks nicht nachvollziehen [110]. Für viele Stoffsysteme, so auch bei AlN, ist bekannt, dass eine Verringerung der Partikelgröße zur Erhöhung der Elastizitätsmodule führt. Wurtzitisches nano-AlN weist ein um 54% und Kochsalz-AlN ein um 22% größeren Kompressionsmodul auf (siehe Tabelle 2.4).

## 2.2 Das System Al-O-N

Im pseudobinären AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System existieren eine Vielzahl an Phasen, die in Tabelle 2.5 dargestellt sind. Durch den Austausch von Stickstoff mit Sauerstoff in der Struktur von w-AlN (Austausch von AlN durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kommt es zu Verspannungen und Unregelmäßigkeiten im Git-



**Abb. 2.3:** Gitterkonstanten und Stabilitätsbereich von  $\gamma$ -AlON in Abhängigkeit vom AlN-Anteil nach Sakai [111], Guillo [112], Lejus [113], Willems et al. [114], Collongues et al. [115], Tabary & Servant [116], Takebe et al. [117] und McCauley & Corbin [118].

ter. Um diese Gitterspannungen auszugleichen, bilden sich, in Abhängigkeit vom Austauschgrad  $\text{AlN} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3$  polytyp-ähnliche Strukturen, sogenannte Polytypoide (Notation nach Ramsdell [119]). Dabei ändert sich lokal in einer Schicht die Koordination von Aluminium von 4 (Al-N) zu 6 (Al-O), wodurch sich die Zusammensetzung  $\text{MX}_2$  und eine kubische Stapelfolge (ABC) der Al-Atome ergibt. Da beim Einbau einer anderen Atomsorte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  statt AlN) ein Ladungsausgleich erzwungen wird, sind die Polytypoide nur unter dem jeweiligen nicht-stöchiometrischen Metall-/Nichtmetall-Verhältnis (M:X) stabil. Aus der chemischen Gesamtzusammensetzung ergibt sich der Abstand zwischen den Al-O-Schichten. Die dichteste bisher beobachtete Stapelfolge ist alle 4 Schichten (8H) und die weiteste alle 16 Schichten (32H). Die nH-Polytypoide bestehen aus zwei Stapeln (Blöcke) mit  $n/2$  Schichten (Lagen), die durch eine  $c$ -Gleitspiegelebene verbunden sind. Die nR-Polytypoide sind aus drei rhomboedrisch verknüpften Stapeln mit  $n/3$  Schichten aufgebaut. Die Metall-Anionen-Verhältnisse (M:X) sind  $n:n+2$  für die nH-Polytypoide und  $n:n+3$  für die nR-Polytypoide. Weiterhin wird vermutet, dass für  $9:10 < \text{M:X} < 1$  durch eine verzerrte Wurtzitstruktur  $2\text{H}^\delta$  (Streckung der  $c$ -Achse) der Anionenüberschuss kompensiert werden kann [120].

**Tab. 2.5:** Phasen im System AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nach [116, 121]). Der Identitätsabstand  $c_{ID}$  ist der Abstand zwischen zwei AlN(O)-2H-Stapeln in den AlN Polytypoiden. Die AlN-Gehalte für  $\gamma$ -AlON und  $\phi'$ -AlON sind aus dem Spinellmodell von McCauley hergeleitet [122]. Die Phasen 15R und 8H sind nur im quaternären System Si-Al-O-N stabil. Für die Strukturen 39R, 24H, 33R sind die Phasengleichgewichte bisher nicht geklärt. Die Phase  $2\text{H}^\delta$  entspricht der Wurtzit-Struktur (2H) mit vergrößerter  $c$ -Achse aufgrund von variablen Metall:Anion-Verhältnissen [111, 123].

Phase	AlN [mol%]	Formel	M:X 1 : ...	Struktur	Gitterkonstanten [Å]			Ref.
					$a$	$c$	$c_{ID}$	
2H	100,0	AlN	1,0	Wurtzit	3,112	4,981	4,981	[26]
32H	93,3	$\text{Al}_{16}\text{O}_3\text{N}_{14}$	1,06	Poly		82,82	5,173	[120]
39R	91,7	$\text{Al}_{13}\text{O}_3\text{N}_{11}$	1,08	Poly	3,1	102	5,231	[124, 125]
$2\text{H}^\delta$	~91,0		> 1,11	Poly	3,077	5,268	5,268	[111]
24H	90,9	$\text{Al}_{12}\text{O}_3\text{N}_{10}$	1,08	Poly	3,1	65,4	5,45	[124, 125]
33R	90,0	$\text{Al}_{11}\text{O}_3\text{N}_9$	1,09	Poly	3,08	86,9	5,267	[124, 126]
20H	88,9	$\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$	1,10	Poly	3,072	53,1	5,31	[127]
27R	87,5	$\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$	1,11	Poly	3,08	72,24	5,351	[120, 125, 127]
16H	85,7	$\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$	1,13	Poly	3,059	43,072	5,384	[111, 120, 125]
21R	83,3	$\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$	1,14	Poly	3,045	57,204	5,448	[111, 123, 125]
12H	80,0	$\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$	1,17	Poly	3,043	33,276	5,546	[111, 123, 125]
15R	75,0	$\text{Al}_5\text{O}_3\text{N}_3$	1,20	Poly				[123]
8H	66,7	$\text{Al}_4\text{O}_3\text{N}_2$	1,25	Poly				[123]
$\gamma$ -AlON	35,7	$\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$	1,39	Spinell	7,95			[113, 122]
$\gamma'$ -AlON	~21,0	$\text{Al}_{19,7}\text{O}_{29,5}\text{N}_{2,5}$	1,62	Spinell				[128, 129]
$\phi'$ -AlON	16,7	$\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$	1,45	Spinell				[122, 130]
$\delta$ -AlON	10,0	$\text{Al}_{19}\text{O}_{27}\text{N}$	1,47	Spinell	7,947	11,73		[113, 131]
$\phi$ -AlON	7,1	$\text{Al}_{27}\text{O}_{39}\text{N}$	1,48	Spinell	9,29	12,11		[130]
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,5	Korund	4,759	12,993		[132]

Bei besonders hohen O:N-Verhältnissen ist die Wurtzitstruktur bzw. ein entsprechendes Polytypoid nicht mehr stabil und es bilden sich verschiedene Spinellstrukturen ( $\gamma$ -AlON,  $\gamma'$ -AlON,  $\phi'$ -AlON,  $\delta$ -AlON und  $\phi$ -AlON). Keramiken aus  $\gamma$ -AlON werden als transparentes Panzermaterial verwendet [133]. Der Stabilitätsbereich von  $\gamma$ -AlON, sowie der Zusammenhang der Gitter-

konstante mit dem AlN-Anteil (Vegard'sche Regel) ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Daten unterschiedlicher Autoren zeigen dabei einige Abweichung voneinander. Die stöchiometrische Spinellzusammensetzung mit 50 % AlN (hypothetisch:  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ) ist nicht stabil, ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Endglied ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $a \approx 7,9 \text{ \AA}$ ) existiert hingegen. Aufgrund seiner großen Oberfläche ( $\leq 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und Oberflächenaktivität wird  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , welches durch verschiedene chemische Routen hergestellt werden kann, als Adsorbens, Katalysatorträger und Katalysator eingesetzt [134]. Das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist ein Übergangsoxid und kann wie die anderen Phasen ( $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , usw.) durch Erhitzen in die thermodynamisch stabile  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Modifikation (Korund) überführt werden [135]. Korund wird unter anderem als strukturelle (Verschleiß- und Korrosionsschutz), Funktions- (Dielektrika) und Feuerfestkeramik, Schleifmittel und Substratmaterial in der Dick- und Dünnschichttechnik (z.B. Kühlkörper für Leuchtdioden (LEDs)) verwendet [4].

Für Korund wurden zwei Hochdruck-Phasenübergänge experimentell nachgewiesen: bei 80 bis 100 GPa in den  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -Typ [136] und bei  $\approx 130$  GPa in den  $\text{CaIrO}_3$ -Typ [137]. Hochdruckphasen von Aluminiumoxynitriden konnten experimentell (bis 180 GPa) nicht belegt werden [138].

## 3 Methoden und experimentelle Details

### 3.1 Schockwellensynthese

#### 3.1.1 Grundlagen der Schockwellensynthese

Der Nachteil der Synthese von Aluminiumnitrid mittels statischen Methoden (Hochdruckpressen wie MAP und DAC) ist, dass nur geringe Probenmengen von einigen Milligramm je Versuchsdurchlauf erhalten werden können. Zudem sind diese Methoden aufgrund der teuren Geräte und langen Syntheszeiten sehr kostenintensiv. Trotzdem werden diese Methoden industriell, z.B. zur Herstellung von Industriediamanten, genutzt. Eine Alternative dazu bieten dynamische Methoden, bei denen durch Hochgeschwindigkeitsprozesse für sehr kurze Zeiten im Bereich von Nanosekunden bis Sekunden hohe Drücke (bis mehrere Terapascal) und Temperaturen bis mehreren Millionen Kelvin erreicht werden können. Die Probenmengen reichen hierbei von Milligramm bis mehreren Gramm, was eine Erhöhung der Probenmenge gegenüber statischen Methoden von mehreren Zehnerpotenzen entspricht.

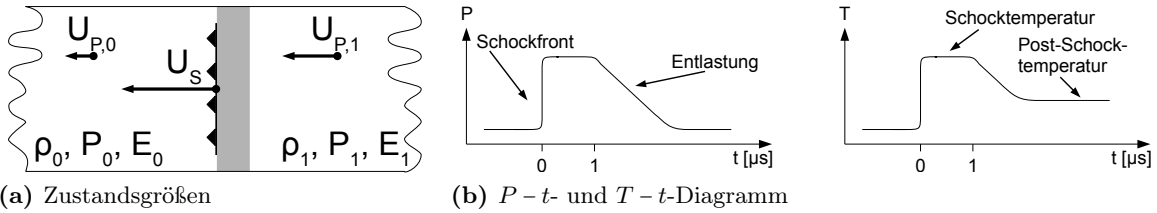
Schockwellen (auch Stoßwellen, engl. shock waves) sind starke Druckwellen, die extreme Druckunterschiede in einem Körper hervorrufen und als Wellenfront durch das Medium laufen. Dabei wird an der Schockfront eine abrupte Zustandsänderung des Materials (Druck, Temperatur, Dichte) herbeigeführt. Schockwellen sind Phänomene, die in einer Vielzahl von Bereichen, so z.B. bei Detonationen, Überschallflugzeugen oder bei Meteoriteneinschlägen, auftreten. Eine Schockwelle entsteht, wenn sich eine Welle schneller ausbreitet, als die Schallgeschwindigkeit des umgebenden Mediums und dadurch Energie transportiert wird. Das bekannteste Beispiel sind Überschallphänomene in Luft, bei denen sich ein Körper (z.B. ein Flugzeug oder ein Projektil) schneller als die Schallgeschwindigkeit  $c_{Luft} = 343 \text{ m/s}$  bewegt. Ernst Mach hat dieses Phänomen mit Schlierenfotografien von fliegenden Projektilen erstmals sichtbar gemacht und damit einen entscheidenden Beitrag zur Schockwellenforschung geleistet [139].

Schockwellen können sich durch zwei verschiedene Prozesse bilden. Bewegt sich ein Körper schneller als die Wellen, die er erzeugt, kommt es zur Überlagerung der entstehenden Wellen und ein so genannter Machkegel entsteht. Mit diesem Prozess kann in einen Körper auf direktem Weg eine Schockwelle erzeugt werden. Der zweite Prozess wird als Streuung bezeichnet. Die Wellengeschwindigkeit in einem Material ist nicht konstant, sondern erhöht sich bei fast allen Materialien mit steigender Dichte und dem damit verbundenen ansteigenden Druck durch Kompression ( $c(P) = \sqrt{\Delta P / \Delta \rho}$ ). So erhöht sich z.B. für Eisen die Wellengeschwindigkeit um 23 %, wenn der Druck von 0 auf 10 GPa erhöht wird. Bei einer schnell ansteigenden Belastung kommt es zur Ausbildung einer Wellenfront, wobei die schnelleren Hochdruck-Komponenten die langsameren Niederdruck-Komponenten einholen. Die Wellenfront wird immer schmaler und es bildet sich eine Schockwelle aus [139].

Experimentell lassen sich Schockwellen durch verschiedene Methoden erzeugen, die sich hinsichtlich der maximalen Schockwellengeschwindigkeit, dem maximalen Druck, der Impulsdauer und dem Größenmaßstab unterscheiden. Man unterscheidet zwischen mechanischer (durch Festkörperaufschlag), chemischer (durch Detonationen), elektrischer (durch Funkenentladung) und optischer Druckerzeugung (durch Laserblitz) [139, 140].

### 3.1.2 Physikalische Beschreibung von Schockprozessen

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Schockwelle durch ein Medium (fest, flüssig oder gasförmig) wird durch die vom Druck abhängige Schockwellengeschwindigkeit  $U_S$  beschrieben, welche größer als die Schallgeschwindigkeit des Mediums ist. Für Metalle und Keramiken ist diese im Bereich von einige Kilometern pro Sekunde. Die zweite wichtige Größe ist die Partikelgeschwindigkeit  $U_P$ , welche aus der Beschleunigung des Materials durch die Schockwelle resultiert. Die Größe der Partikelgeschwindigkeit, die sehr von der Stärke der Schockwelle abhängig ist, bewegt sich von infinitesimal kleinen Werten bis zu mehreren km/s für starke Schockwellen [139, 141].



**Abb. 3.1:** Schockwellenausbreitung in einem Festkörper. (a) Direkt an der Schockfront kommt es zur Änderung von Druck  $P$ , innere Energie  $E$ , Dichte  $\rho$  und Partikelgeschwindigkeit  $U_P$  aus dem Grundzustand 0 in den Zustand 1. (b) Druck-Zeit- und Temperatur-Zeit-Diagramm. Druck und Temperatur ändern sich beim Erreichen der Schockfront abrupt. Die Schockdauer (Breite der Schockwelle) bestimmt das Volumen, welches sich im angeregten Zustand 1 befindet. Nach dem Durchlaufen der Schockwellen klingen Druck und Temperatur wieder ab, wobei die Temperatur nicht auf den Ausgangswert zurück geht. Aufgrund der Entropieänderung im Material bleibt eine Restenergie im Material gespeichert, die dann durch vergleichsweise langsame Wärmeleitung abgegeben wird.

Vor einem Schockereignis hat das Material eine Partikelgeschwindigkeit  $U_{P,0}$  und wird durch die Dichte  $\rho_0$ , den Druck  $P_0$  und die Energie  $E_0$  gekennzeichnet. Wenn die Schockwelle einen Partikel erreicht, geschieht ein abrupter Übergang aus dem Ausgangszustand 0 in den Zustand hinter der Schockwelle 1, welcher durch die Variablen  $\rho_1$ ,  $P_1$  und  $E_1$  gekennzeichnet ist (siehe Abb. 3.1a). Für den Zustand vor und nach der Schockwelle gelten die Erhaltung der Masse, des Impuls und der Energie [141–143]:

$$\rho_1(U_S - U_{P,1}) = \rho_0(U_S - U_{P,0}) \quad (3.1a)$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0(U_S - U_{P,0})(U_{P,1} - U_{P,0}) \quad (3.1b)$$

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2}(P_1 + P_0) \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (3.1c)$$

mit  $v = 1/\rho$ . Die drei Gleichungen 3.1 werden als Rankin-Hugoniot-Gleichung oder auch Sprungbedingungen bezeichnet. Durch Lösen der ersten beiden Gleichungen erhält man die besser brauchbare Form [142]:

$$U_P = \sqrt{(P_1 - P_0)(v_0 - v_1)} \quad (3.2a)$$

$$U_S = v_0 \sqrt{(P_1 - P_0)(v_0 - v_1)} \quad (3.2b)$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich die relative Kompression von Materialien während eines Schockereignisses:

$$\frac{v_0 - v_1}{v_0} = \frac{\Delta v}{v_0} = \frac{U_{P,1}}{U_S} \quad (3.3)$$



Die fünf Parameter  $\rho_1$ ,  $P_1$ ,  $E_1$ ,  $U_S$  und  $U_P$  charakterisieren noch nicht vollständig den Schockzustand eines Materials. Die Zustandsgleichung (EOS), auch Hugoniot, beschreibt das Verhalten bei Einwirkung einer Schockwelle für ein bestimmtes Material. Eine detaillierte Herleitung und Beschreibung der EOS wird von Ahrens gegeben [144]. Die stoffspezifischen Parameter müssen experimentell bestimmt werden und sind für eine Vielzahl von Materialien tabellarisiert (z.B. [143, 145–147]). Es besteht der einfache Zusammenhang zwischen der Schockgeschwindigkeit  $U_S$  und der Partikelgeschwindigkeit  $U_P$  [141]:

$$U_S = A + BU_P \quad (3.4)$$

In erster Näherung gilt für die Parameter A und B:

$$A = \sqrt{\frac{K}{\rho_0}} = c_0 \quad (3.5a)$$

$$B = \frac{\Gamma + 1}{2} \quad (3.5b)$$

mit  $K$ : Kompressionsmodul,  $c_0$ : Schallgeschwindigkeit und  $\Gamma$ : Grüneisen-Parameter. Die Hugoniotkurve beschreibt den Gleichgewichtszustand, welcher nach einem Schockereignis von einem Material eingenommen werden kann. Wird ein Material während eines Schockereignisses von einem Zustand A nach B überführt, so muss der Endzustand wieder auf der Hugoniotkurve liegen, welcher sich als Schnittpunkt zwischen der Rankin-Hugoniot-Ebene (in der  $\rho$ - $P$ - $E$ -Darstellung) und der Hugoniotkurve ergibt. Die Verbindung des Ausgangs- mit dem Endzustand wird als Rayleighlinie bezeichnet und entspricht nach Gleichung 3.2b mit dem Anstieg von  $\Delta P/\Delta v$  der Schockgeschwindigkeit  $U_S$ . Kommt es während des Schockereignisses zu einer Phasenumwandlung, so muss für jede Modifikation die Hugoniotkurve mit den spezifischen Parametern A und B ermittelt werden [139, 144].

Eine wichtige Größe, um die Übertragungseigenschaften von Materialien für Schockwellen zu kennzeichnen ist ihre Impedanz  $Z$ . Bei Umgebungsbedingungen folgt aus Gleichung 3.5a:

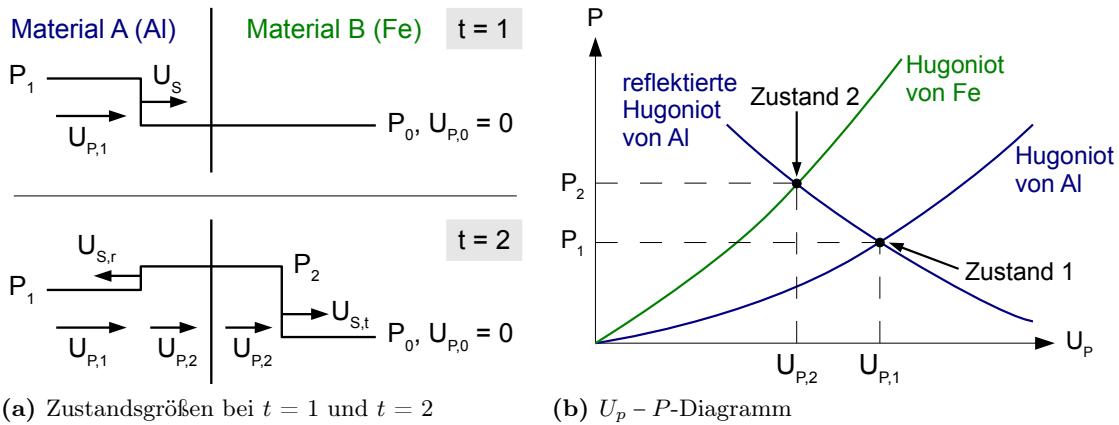
$$Z \equiv \rho_0 U_S \cong \rho_0 c_0 \quad (3.6)$$

Es besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Druck, der Impedanz und der Partikelgeschwindigkeit [141]:

$$P = \rho_0 U_P U_S = Z U_P \quad (3.7)$$

Da unterschiedliche Materialien verschiedene Impedanzen aufweisen, kommt es an Grenzflächen zwischen zwei Materialien zu Reflektionen und Streuung. Die Darstellung solcher Vorgänge erfolgt am besten im  $U_P$ - $P$ -Diagramm. Die Druckzunahme für ein Material muss stets entlang der Hugoniotkurve geschehen, die Druckabnahme hingegen entlang der Isentrope, die durch den Ausgangszustand läuft, sofern sich das spezifische Volumen nicht ändert, wie es z.B. bei porösen Materialien der Fall ist. Der Kontakt zwischen zwei Materialien ist durch die Kreuzung zweier Kurven gekennzeichnet. Für Reflektionen haben die Kurven einen negativen Anstieg (in negative  $x$ -Richtung) und werden durch einfache Spiegelung der Hugoniotkurve erhalten. Bei schwachen Schockwellen treten nur sehr kleine Entropieänderungen auf, sodass der Unterschied zwischen Hugoniot und Isentrope vernachlässigbar klein ist, weshalb alle Kurven mit den Hugoniotkurven angenähert werden können [141].

In Abbildung 3.2 ist die Schockwellenausbreitung in zwei Materialien schematisch dargestellt. Wenn sich eine Schockwelle in einem Material A fortbewegt, wird es aus dem Grundzustand  $P_0$  und  $U_{P,0} = 0$  in den Zustand  $P_1 \gg P_0$  und  $U_{P,1} > 0$  gehoben. Wenn die Schockwelle die



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der Schockwellenausbreitung beim Übergang in ein Material höherer Impedanz (nach [141]). (a) Darstellung von Schockwelleneigenschaften vor und nach Erreichen der Materialgrenze A-B. Durch die Reflexion zurück in das Material A wird die Partikelgeschwindigkeit auf  $U_{P,2}$  reduziert und der Druck auf  $P_2$  erhöht. (b)  $U_p - P$ -Diagramm zur grafischen Ermittlung von Druck und Partikelgeschwindigkeit in Material A und Material B. Die Schockimpedanz  $Z$  der Materialien A und B ergibt sich durch den Anstieg der Geraden durch die Punkte  $(0,0)$  und  $(P_1, U_{P,1})$  bzw.  $(P_2, U_{P,2})$ , da  $P = ZU_P$  gilt (vgl. Gleichung 3.7).

Grenzfläche zu einem Material B mit höherer Impedanz erreicht, wird im Material B durch die transmittierte Schockwelle  $U_{S,t}$  der Druck, sowie die Partikelgeschwindigkeit auf  $P_2$  und  $U_{P,2}$  erhöht. Da die Impedanz von Material B höher ist, gilt  $P_2 > P_1$ . Gleichzeitig wird an der Grenzfläche in das Material A eine Schockwelle  $U_{S,r}$  reflektiert, sodass sich der Druck von  $P_1$  auf  $P_2$  erhöht, während die Partikelgeschwindigkeit auf  $U_{P,2}$  sinkt.

Nach der Gleichung für die Energieerhaltung 3.1c entspricht die Erhöhung der inneren Energie ( $E_1 - E_0$ ) der Fläche unter der Rayleighlinie:

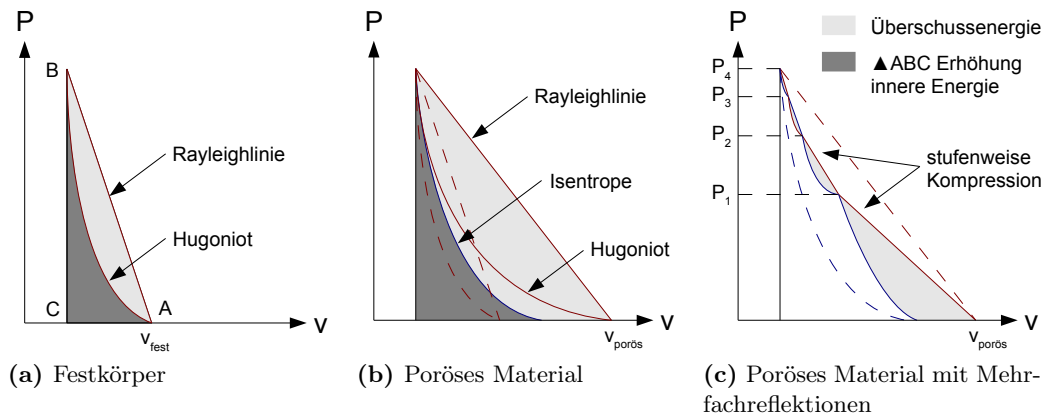
$$\Delta E = 1/2 P \Delta v \quad (3.8)$$

wobei  $\Delta v$  die Änderung des spezifischen Volumens ( $v = 1/\rho$ ) ist. Nach dem Einwirken einer Schockwelle wird durch Entlastung des Drucks nur ein Teil dieser inneren Energie wieder zurück gewandelt. Die Isentrope kann aus der Mie-Grüneisen-Gleichung berechnet werden [141, 144]:

$$P_S - P_H = \frac{\Gamma(E_S - E_H)}{v} \quad (3.9)$$

mit den Indizes H und S, die Zustände auf der Hugoniot und Isentrope kennzeichnen. Die Differenzfläche zwischen der Rayleighlinie und der Entlastungs-Isentrope ist ein Maß für die Überschussenergie  $Q_{waste}$ , die in das Material bei dem Schockereignis eingetragen wurde (siehe Abbildung 3.3). Auch wenn die Erhöhung der inneren Energie zu vielen Prozessen einen Beitrag gibt (Defekterzeugung, Bruchbildung [148]), führt der Großteil zur Temperaturerhöhung des Materials. Finden jedoch chemische Reaktionen statt oder kommt es zu einer Phasenumwandlung, werden große Energiebeiträge dafür aufgewendet. Unter der Annahme, dass alle Überschussenergie zur Temperaturerhöhung beiträgt, die Verteilung homogen erfolgt und die Endtemperatur kleiner als die Schmelztemperatur des Materials ist, gilt [141]:

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{c_P} \quad (3.10)$$



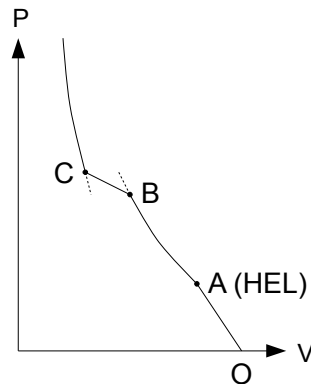
**Abb. 3.3:** Energieeintrag und Überschussenergie bei einem Schockereignis für (a) einen Festkörper, (b) ein poröses Material und (c) ein poröses Material mit Mehrfachreflexionen. Die Isentrope kann bei Festkörpern mit der Hugoniotkurve angenähert werden. Die Fläche zwischen Rayleighlinie und Isentrope entspricht der Überschussenergie. In ein poröses Material wird bei gleichem Druck mehr Energie ABC aufgrund der Volumenarbeit (Verringerung der spezifischen Volumen  $v$ ) zugeführt und ein sehr großer Teil davon verbleibt als Überschussenergie  $Q_{waste}$  im Material. Bei mehrfachen Reflexionen kommt es zum stufenweisen Druckanstieg, wodurch vergleichsweise weniger Energie eingetragen wird, was wiederum zu einer verringerten Temperaturerhöhung führt.

### 3.1.3 Auswirkung von Schockwellen auf Festkörper und Pulver

Experimentell erzeugte Schockwellen, z.B. durch die Detonation eines Sprengstoffs, besitzen Ausdehnungen entlang der Ausbreitungsrichtung in der Größenordnung der freien Weglängen von Molekülen. Der Druckanstieg geschieht in Festkörpern in  $10^{-12}$  bis  $10^{-10}$  s, die Zeit der Druckbeanspruchung beträgt ungefähr  $10^{-6}$  s und der Druckabfall passiert in  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  s [143]. Das Verformungsverhalten von Materialien unter Druck ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Der erste Bereich der Kurve (OA) entspricht dem elastischen Bereich, welcher dem Hook'schen Gesetz folgt. Bei Punkt A ändert sich das Verformungsverhalten von elastisch nach plastisch. Der Punkt wird als dynamische Elastizitätsgrenze (HEL) bezeichnet. Am Punkt B beginnt eine Phasenumwandlung, die bei Punkt C abgeschlossen ist. Der Bereich BC ist ein Zweiphasengebiet, wo beide Phasen stabil sind. Ab dem Punkt C ist nur noch die zweite Phase vorhanden und wird entlang der Kurve dynamisch verformt [143, 144].

Die Ausbreitung von Schockwellen in einem Material führt neben der eben beschriebenen Verformung zu Kornzerstörung, Korndeformationen, Umorientierung und dem starken Anstieg von Versetzungsdichten. Wenn ein Grenzwert überschritten ist, beginnt das Material sich plastisch zu Verhalten („es fließt“). Da die plastische Verformung zur Wärmeentwicklung führt und die Deformation am stärksten in Bereichen ausgeprägt ist, wo der Kristall intensiv gestört ist, kommt es zu einer heterogenen Erwärmung [143].

Verglichen mit Festkörpern ist die Anstiegszeit für Schockwellen in Pulvern mit  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  s relativ lang, was dazu führt, dass die Schockfront mit mehreren Zehner-Mikrometern eine ausgeprägte Breite besitzt. In der Schockfront prägen sich drei Zonen aus, in denen das Pulver durch verschiedene Prozesse, ähnlich denen bei statischer Verdichtung, kompaktiert und umgewandelt wird. In der ersten Zone (wenige Mikrometer) kommt es zu einer schnellen Neuordnung der Körner. Bei relativ geringen Drücken werden hohe Partikelgeschwindigkeiten erreicht und signifikante Verdichtungsraten (Verringerung des Porenvolumen bis 40 %) treten auf. Mit steigenden Druck beginnt die zweite Zone, in der sich die Anzahl und Fläche von Punktkontakten zwischen Partikeln erhöht. Aufgrund starker Deformation der Körner und Reibung, findet eine starke Hitzeentwicklung statt. Es kommt zum thermischen Erweichen bis hin zum Schmelzen von Partikeloberflächen, wobei das aufgeschmolzene Material vor allem in Hohlräume transportiert wird.



**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung des Verformungsverhalten eines Festkörpers (nach [143]): OA - elastisch, AB - plastisch, BC - Phasenumwandlung (Zweiphasengebiet).

Die Partikelgeschwindigkeit nimmt stark ab, womit die dritte Zone beginnt. In der letzten Zone geschieht eine weitere Verdichtung durch das Zerschneiden von Körnern und Volumendeformation. Dieser Bereich ist gekennzeichnet durch hohe Drücke und eine geringe Porositätsabnahme [141]. Das genaue Verdichtungsverhalten hängt vor allem von der Startdichte des Pulvers, den mechanischen Eigenschaften (Duktilität) des Pulvers und der Temperaturentwicklung und -verteilung während der Verdichtung ab [141]. Die Hugoniotparameter A und B zur Berechnung des Materialverhaltens von porösen Stoffen bzw. Pulvern sind von dem Porositätsfaktor  $k = \rho_{solid}/\rho_{porous}$  abhängig. Den Zusammenhang beschreibt Milyavskiy mit folgenden Gleichungen [149, 150]:

$$A(k) = \frac{A'}{k^\alpha} \quad (3.11a)$$

$$B(k) = 1 + \frac{\beta}{k} - \frac{1 + \beta - B'}{k^n} \quad (3.11b)$$

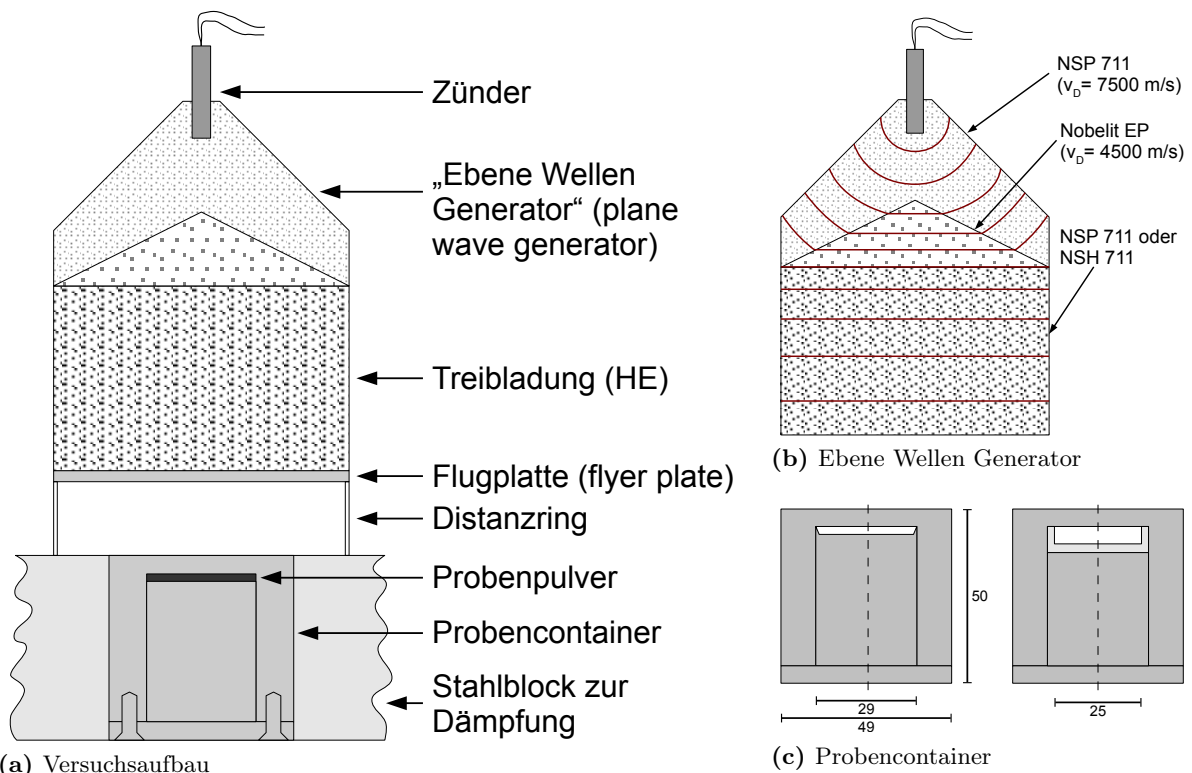
mit  $A'$ ,  $B'$  (Konstanten für Festkörper), sowie  $\alpha$  und  $\beta$  (Materialkonstanten), die für einige Metalle bestimmt und tabellarisiert wurden [149, 150].

Im Vergleich zur statischen Kompaktierung findet bei Schockprozessen eine andere thermodynamische Route ( $P$ - $T$ -Pfad) statt. Die Schockbelastung führt zu einer großen Zunahme der inneren Energie. Die daraus resultierende stark heterogene Temperaturverteilung direkt vor und nach der Schockfront führt zum teilweisen oder vollständigen Aufschmelzen des Materials. Die Abkühlraten sind um ein Vielfaches höher als bei statischer Belastung, woraus vielfach die Entstehung amorpher Phasen resultiert. Beim Erreichen des Umwandlungsdrucks startet die Phasenumwandlung und verläuft im Bereich von  $10^{-11}$  bis  $10^{-12}$  s. Da durch die hohen Drücke die Diffusionsraten sehr stark sinken, kann ein Einfluss der Diffusion auf die Phasenumwandlung im Mikrosekundenbereich ausgeschlossen werden. Es existieren zwei Annahmen, wie Phasenumwandlungen während Schockereignissen ablaufen. Die erste Theorie geht davon aus, dass beim Aufschmelzen des Materials und dem anschließenden Abkühlen mit einem scharfen Temperatursprung eine ultraschnelle Kristallisation geschieht. Der zweite Ansatz spricht von einem Austausch von Atomen im Gitter auf kleine Entfernungen. Auch eine martensitische Umwandlung über die Bildung einer amorphen Phase, die rekristallisiert, kann in Betracht gezogen werden. Auch wenn die Umwandlungsdrücke  $P_T$  für verschiedene Methoden sehr unterschiedliche Werte ergeben, zeichnet sich der Trend ab, dass bei dynamischen Methoden höhere Drücke benötigt werden. Einige Autoren führen dies auf die zusätzliche Scherrkomponente bei dynamischen Verdichtungen zurück. Weiterhin führen eine Vielzahl von Defekten, auch Hohlräumen, zu einer Erhöhung des Umwandlungsdrucks. Die Zunahme der Porosität führt zur Verringerung der Packungsdichte und damit einer Erhöhung

der Schocktemperatur. Dadurch ist es meistens nötig den Umwandlungsdruck zu erhöhen, sodass die Phasenumwandlung starten kann [141, 143].

### 3.1.4 Versuchsaufbau

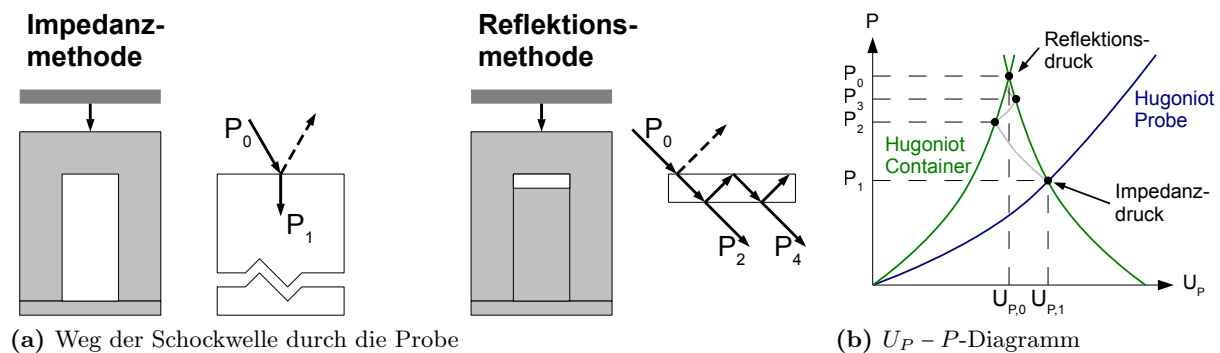
Für die Hochdrucksynthese von rs-AlN wurde die „flyer-plate-Methode“ (nach [18, 139, 151]) verwendet (siehe Abbildung 3.5). Andere Hochdruckphasen wie z.B. Diamant [12], c-BN [152] oder  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [8, 17] wurden bereits mit dieser Methode hergestellt. Bei der Methode wird eine Metallplatte (flyer plate) durch eine hochbrisante Sprengladung beschleunigt und trifft auf einen Probencontainer hoher Impedanz. Die Schockwelle wird auf die im Inneren des Containers sitzende Probe (in Pulverform) übertragen.



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Schockwellensynthese. (a) Schematische Darstellung der Sprenganordnung mit Ebene Wellen Generator (PWG). (b) Funktionsweise des aktiven PWG zur Umwandlung einer kugelförmigen Detonation in eine planare Schockwelle. Die Kugelwelle erreicht in der Mitte der Anordnung zuerst den Sprengstoff mit geringerer Detonationsgeschwindigkeit und wird schwächer beschleunigt, als am Rand. Durch die unterhalb des PWG sitzende Treibladung aus hochexplosiven Sprengstoff wird die planare Schockwelle weiter beschleunigt. (c) Probencontainer für Reflektionsmethode (ohne Kapsel, links) und Impedanzmethode (mit Kapsel, rechts). Durch Verwendung unterschiedlicher Werkstoffe für Container und Kapsel kann in unterschiedlichen Druckbereichen gearbeitet werden.

Um reproduzierbare und gut vorhersagbare (kalkulierbare) Ergebnisse zu erhalten wird eine planare Schockwelle benötigt. Die Zündung erfolgt mit konventionellen elektrischen Zündern. Bei einer punktförmigen Zündung des Sprengstoffs kommt es zur Ausbildung einer Kugelwelle. Durch den Einsatz eines aktiven Ebene Wellen Generator (PWG) kann diese Welle in eine ebene Welle umgewandelt werden. Dazu werden zwei Sprengstoffe unterschiedlicher Detonationsgeschwindigkeiten so angeordnet, dass der langsamere Sprengstoff einen Kreiskegel im schnellen Sprengstoff bildet. Damit wird im Zentrum die Detonationswelle schwächer beschleunigt, als im äußeren Bereich. Der Kegelwinkel wurde für diese Sprengstoffkombination von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) berechnet (siehe Abbildung 3.5b). Für die Versuche

FP-AN53 bis FP-AN56 wurde stattdessen ein passiver PWG verwendet. Die Funktionsweise ist die gleiche, es wird jedoch statt einem zweiten Sprengstoff mit niedrigerer Detonationsgeschwindigkeit, ein Kreiskegel aus Acrylglas mit definiertem Außenwinkel verwendet. Die entstandene planare Detonationsschelle wird dann durch einen weiteren Hochexplosivstoff (HE), der Treibladung (Details siehe Abschnitt 3.2.3), verstärkt und beschleunigt die Flugplatte. Der Durchmesser der Ladung, sowie der Flugplatte beträgt 80 mm. Der Abstand von Flugplatte und Container beträgt 20 mm. Im Inneren des Probencontainers befindet sich ein zylindrischer Hohlraum, in den die Probenkapsel bzw. direkt die Probe (ohne Probenkapsel) eingeführt wird. Mit einem Stempel wird der Container bündig verschlossen (siehe Abbildung 3.5c). Um den Druck auf die Probe zu übertragen unterscheidet man prinzipiell zwei verschiedene Anordnungen: der Impedanzmethode und der Reflektionsmethode.



(a) Weg der Schockwelle durch die Probe

(b)  $U_P - P$ -Diagramm

**Abb. 3.6:** Grafische Darstellung des Druckverlaufs bei der Impedanz- und Reflektionsmethode. (a) Bei der Impedanzmethode wird der Druck durch die Materialparameter (Hugoniot) von Probe und Probenkapsel bestimmt. Bei der Reflektionsmethode wird durch mehrfache Reflexionen der Schockwelle an der Ober- und Unterseite der Probengrenzfläche der Druck stufenweise auf den Druck der eintretenden Schockwelle ( $P_0$ ) erhöht. (b) Hugoniotkurven zur Bestimmung des Impedanz- und Reflektionsdruck.

Bei der Impedanzmethode wird die Probe mit einem Metallpulver (maximal 5 bis 10 Ma% Probe) vermischt, in eine Probenkapsel aus Metall (Kupfer, Aluminium, etc.) gefüllt und mit einer hydraulischen Presse verdichtet. Die Probenhöhe beträgt mehr als 2 mm (typisch: 5 mm), wodurch es nur zu vernachlässigbar kleinen Reflexionen vom Boden der Kapsel kommt (siehe Abbildung 3.6). Der Druck (Impedanzdruck) ergibt sich als Schnittpunkt der Hugoniotkurven des Probencontainers und der Probe. Da der Anteil der Probe im Verhältnis zum Metallpulver aufgrund dessen hoher Dichte nur gering ist, kann vereinfacht davon ausgegangen werden, dass der Druck beim Durchlaufen der Schockwelle, sowie weitere Schockwellenparameter durch die Probenkapsel lediglich vom Metallpulver bestimmt wird. Damit kann sehr einfach der Druck, sowie die Temperatur der Probe selbst bei unbekanntem Substanzen bestimmt werden. Für das Metallpulver müssen die Hugoniotparameter für das poröse Material angewendet werden, die entweder aus tabellarisierten Werten berechnet werden können (vgl. Gleichung 3.11) oder experimentell bestimmt werden müssen. Das Metallpulver wirkt nicht nur als Druckübertragungsmedium, sondern auch als Temperaturübertragungsmedium. Durch die Verwendung von Metallpulvern werden aufgrund der hohen Wärmekapazität  $c_P$  vergleichsweise hohe Temperaturen erreicht. Durch Erhöhung des Porositätsfaktors  $k$  wird ein größerer Teil der eingetragenen Energie zur Verdichtung des Pulvers benötigt und damit mehr Reibungsenergie erzeugt. Gleichzeitig wird die Wärme nach dem Schockereignis sehr schnell von den Metallpartikeln aufgenommen und nach außen abgeführt (hohe Wärmeleitfähigkeit). Die unter hohen Drücken und Temperaturen stabile Strukturen wandeln sich bei langsamer Druckentlastung und Abkühlung wieder in die bei Umgebungsbedingungen stabile Modifikation um. Durch schnelles Abkühlen und rapide Druckentlastung bleibt die HP-HT-Modifikation auch bei Normalbedingungen erhalten. Nach dem Schockwellenversuch muss

das Metallpulver durch Ätzen entfernt werden, wodurch diese Methode für empfindliche Substanzen oder Substanzen mit bisher unbekanntem Eigenschaften weniger geeignet ist.

Bei der Reflektionsmethode wird das Probenpulver direkt in dem Hohlraum mit einer Höhe  $\leq 2$  mm auf einen bestimmten Porositätsfaktor  $k$  verdichtet. Die Impedanz der Probe muss geringer als die des Probencontainers sein, was bei Keramikpulvern in jedem Fall erfüllt ist. Da die Ober- und Unterseite der Probe nah beieinander liegen, kommt es zu mehrfachen Reflexionen an den Metalloberflächen (Stempel und Container), die dazu führen, dass der Druck stufenweise bis zu dem Druck des umgebenden Materials ( $P_{Probe} \approx P_{Container}$ ) erhöht wird (siehe Abbildung 3.6). Der Einfluss der Probe ist nur gering und kann daher vernachlässigt werden. Mit dieser Anordnung lassen sich bei gleichem Energieeintrag (Sprengstoffmenge) höhere Drücke erzeugen, da die Impedanz von Festkörpern höher, als die Impedanz von Pulvern ist. Der Wärmeeintrag wird bei der Reflektionsmethode durch die Eigenschaften (Wärmekapazität  $c_P$ , Porositätsfaktor  $k$ ) des Probenpulvers bestimmt. Da die Wärmekapazität von Keramiken aufgrund der geringeren Dichten kleiner als für Metalle ist, kommt es nur zu einer geringen Temperaturerhöhung, dafür aber nur zu einer langsamen Abkühlung (siehe auch Abbildung 3.3c). Bei unbekanntem Substanzen, insbesondere neuartigen Hochdruckmodifikationen, kann die Temperaturerhöhung nur abgeschätzt werden. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen Probenentnahme, da das Pulver nach dem Versuch ohne weitere Aufbereitungs- oder Trennungsmethoden durch das Öffnen des Probencontainers zurück gewonnen werden kann.



(a) Probencontainer in Handschuhbox



(b) Versuchsaufbau vor der Zündung

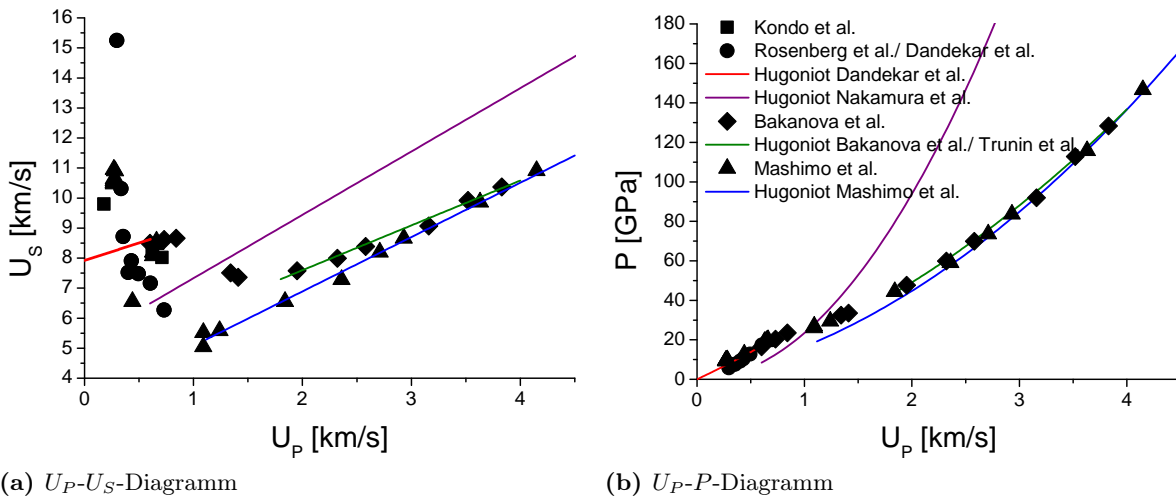
**Abb. 3.7:** Versuchsaufbau für Schockwellensynthese mit flyer-plate-Methode. (a) Probencontainer vor dem Befüllen in Handschuhbox (Stickstoffatmosphäre) zum sauerstoff- und wasserfreien Umgang mit empfindlichen Substanzen. Links im Bild zu sehen ist die hydraulische Presse zum Vorverdichten der Pulver auf die Ausgangsporosität  $k$ . (b) Versuchsaufbau unmittelbar vor der Zündung in unterirdischer Sprengkammer des FHP. Die Sprengladung besteht aus dem Zünder, dem PWG, der Treibladung und dem Distanzring, in dem die Flugplatte befestigt ist. Der Aufbau steht auf einer Dämpfungsplatte (Impulsfalle) in einem Sandbett (Foto: D. Müller, TU Bergakademie Freiberg).

Für die Synthese von Aluminiumnitrid mit Kochsalzstruktur wurde die Reflektionsmethode verwendet, da nicht bekannt war, wie sich das Material bei der Einwirkung von Säuren (Ätzen des Druckmediums, um die Probe nach dem Versuch zurück zu gewinnen) verhält. Das Ausgangspulver wird unter trockener Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) in einer Handschuhbox nach Einwiegen in den Probencontainer gefüllt, welcher durch den Stempel verschlossen wird. Mit einer hydraulischen Presse wird der Stempel in den Container gedrückt, bis die Oberkante von Stempel und Probencontainer miteinander abschließen, wodurch die gewünschte Porosität des Pulvers eingestellt wird. Der Deckel des Probencontainers wird mit vier M5-Gewindeschrauben fixiert. Um Diffusion von Sauerstoff und Wasser in die Probe zu verhindern, wird der Probencon-

tainer erst kurz vor dem Aufbau des Schockwellenversuchs aus der Handschuhbox ausgeschleust. Der Probencontainer wird in einen Stahlring mit 49 mm Innendurchmesser eingepresst. Dieser Stahlblock nimmt einen Teil der Schockenergie auf und verhindert, dass der Probencontainer bei der Synthese zerbricht. Zusätzlich wurde eine Impulsfalle in Form eines massiven Stahlblocks als Unterlage genutzt, wodurch ein Großteil der Energie nach der Synthese aufgenommen wird. Der Versuchsaufbau wird in einem ca. 1,5×1,5 m großen Sandbett platziert. Die Versuche werden in einer speziellen Sprengkammer unter Tage unter Einhaltung der bergrechtlichen und arbeitstechnischen Sicherheitsauflagen durchgeführt. Der Plastiksprengstoff wird unter Tage in Plastikringe mit 80 mm Innendurchmesser eingefüllt. Die Masse der Treibladung wird durch Wägen bestimmt, da aufgrund des manuellen Einfüllens nicht die exakt errechnete Menge eingestellt werden kann. Die Sprengladung und die Flugplatte werden über dem Probencontainer zentriert. Die Zündung erfolgt in sicherer Entfernung in einem Kontrollraum. Nach der eigentlichen Synthese wird der Probencontainer aus dem Dämpfungsring herausgedrückt und ohne Schmier- und Kühlmittel, um Verunreinigung der Probe zu vermeiden, aufgesägt. Die pulverförmige Probe kann danach direkt entnommen werden.

### 3.1.5 Bestimmung des Drucks

Der Druck in einer Probe unter Schockwellenbelastung lässt sich entweder direkt messen (z.B. Manganin-Drucksonden) oder indirekt durch Bestimmung der Flugplattengeschwindigkeit (z.B. Kontaktsonden, Laserinterferenzmethode (VISAR)) berechnen [139, 140]. Zur Vereinfachung wurde die Geschwindigkeit der Flugplatte beim Aufschlag auf den Stahlcontainer wie folgt abgeschätzt [151]:



**Abb. 3.8:** Grafische Darstellung der Literaturdaten für die Schockkompression von AlN nach Kondo et al. [66], Rosenberg et al. und Dandekar et al. [153, 154], Nakamura et al. [155], Bakanova et al. und Trunin et al. [146, 156] und Mashimo et al. [63]. Die einzelnen Datenpunkte stehen jeweils für eine Hugoniotmessung, die Parabeln sind die von den Autoren berechneten Zustandsgleichungen. Nakamura et al. beobachtete keine Phasenumwandlung, sodass die Hugoniotkurve vermutlich der Hochdruckmodifikation des AlN zuzuordnen ist. Da der Phasenübergang sehr träge verläuft und erst bei mehreren Gigapascal oberhalb der Begins des Phasenübergang beendet ist (75 GPa nach [63]), zeigen die angepassten Hugoniotkurven für rs-AlN einige Abweichung zur reinen Hochdruckphase.

$$v_{fp} = \sqrt{2E} \sqrt{\left( \frac{3}{1 + 5\left(\frac{m}{c}\right) + 4\left(\frac{m}{c}\right)^2} \right)} \quad (3.12)$$



mit  $\sqrt{2E}$ : Gurneykonstante,  $m$ : Masse der Flugplatte und  $c$ : Masse der Sprengladung. Die Gurneykonstante, auch Gurneygeschwindigkeit, ist eine sprengstoffspezifische Konstante und beschreibt wie stark ein Körper durch die Detonation der Sprengladung beschleunigt wird [157]. Der Wert wurde für die verwendeten Sprengstoffe von der BAM, Arbeitsgebiet Spreng- und Treibmittel, experimentell bestimmt. Literaturangaben, sowie die bestimmten Gurneykonstanten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Mit den tabellarisierten Hugoniotparametern und den Gleichungen 3.2, 3.4 und 3.7 lässt sich der Druck im Probencontainer und in der Probe berechnen. Da Eisen eine Phasenumwandlung  $\alpha \rightarrow \epsilon$  bei 12,8 GPa aufweist, setzt sich die Hugoniotkurve aus zwei Teilen zusammen [158]:

$$P < 12,8 \text{ GPa} \quad U_S = 4,63 + 1,33 \cdot U_P \quad (3.13a)$$

$$P > 12,8 \text{ GPa} \quad U_S = 3,664 + 1,790 \cdot U_P \quad (3.13b)$$

**Tab. 3.1:** Gurneykonstanten und Detonationsgeschwindigkeiten für einige Explosivstoffe (nach Dobratz et al. [159] bzw. von der BAM bestimmt).

Explosivstoff	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Det.geschw. $v_D$ [km/s]	Gurneykonst. $\sqrt{2E}$ [km/s]
Composition A-3	1,59	8,14	2,63
Composition B	1,72	7,92	2,71
Composition C-3	1,60	7,63	2,68
Cyclotol 75/25	1,75	8,25	2,79
H-6	1,76	7,90	2,58
HMX	1,84	8,83	2,80
LX-14	1,89	9,11	2,97
Octol 75/25	1,81	8,48	2,80
PBX 9404	1,84	8,80	2,90
PBX 9502	1,89	7,67	2,38
PETN	1,76	8,26	2,93
RDX	1,77	8,70	2,83
Tacot	1,61	6,53	2,12
Tetryl	1,62	7,57	2,50
TNT	1,63	6,86	2,44
Tritonal 80/20	1,72	6,70	2,32
NSP 711[160]	1,45	7,50	2,36
NSH 711[160]	1,60	8,30	2,64

Das Verhalten von Aluminiumnitrid unter Schockwellen-Belastung ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Für das wurtzitische Aluminiumnitrid sind nur wenige zuverlässige Daten vorhanden [154]:

$$P \leq 16,8 \text{ GPa} \quad U_S = 7,92 + 1,17 \cdot U_P \quad (3.14)$$

Für die Kochsalzstruktur des AlN ergeben sich folgende Hugoniotkurven [63, 146]:

$$P \geq 19,2 \text{ GPa} \quad U_S = 3,27 + 1,81 \cdot U_P \quad (3.15a)$$

$$P \geq 42,4 \text{ GPa} \quad U_S = 4,610 + 1,493 \cdot U_P \quad (3.15b)$$

## 3.2 Verwendete Materialien

### 3.2.1 Ausgangsstoffe und Chemikalien

Als Standardpulver wurde kommerzielles nano-AlN-Pulver von Plasmachem (PC1-PC3) mit einer Reinheit von >99 % benutzt. Die durchschnittliche Partikelgröße wird vom Hersteller mit 20 nm und die BET-Oberfläche mit  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  angegeben. Das Pulver enthält laut Hersteller folgende Verunreinigungen: Sauerstoff <0,8 Ma%, Kohlenstoff <0,1 Ma%, Eisen <0,02 Ma%, sowie Silizium <0,01 Ma%. Zum Vergleich wurde ein Nanopulver der Firma IoLiTec mit 40 bis 50 nm (ILT1) und <50 nm (ILT2) durchschnittlicher Partikelgröße, mit jeweils 99 % Reinheit, verwendet. Es wurde außerdem ein weiteres Nanopulver der Firma Plasmachem (PC4) mit einer Reinheit von >95,0 % und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 25 bis 50 nm (gesamte Partikelgrößenverteilung 5 bis 200 nm, BET > $18 \text{ m}^2/\text{g}$ ) verwendet. Die Partikelform wird als kugelig, hexagonal, polyedrisch und splittrig angegeben. Das Pulver enthält laut Hersteller <2,4 Ma% freies Aluminium, sowie Eisen <0,1 Ma%, Kupfer <0,4 Ma%, Wolfram <0,2 Ma%, Magnesium <0,03 Ma% und Natrium <0,03 Ma%. Als Submikropulver dient Aluminiumnitrid der Firma H.C. Starck/ ABCR (HC) mit einer Oberfläche von  $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Korngröße wurde vom Hersteller mittels Laserstreuung auf 0,8 bis  $1,8 \mu\text{m}$  bestimmt. Die Verunreinigungen betragen laut Hersteller für die verwendete Charge: Sauerstoff 1,86 Ma%, Kohlenstoff 0,03 Ma% und Eisen 0,0019 Ma%.

Einige Milligramm des Pulvers PC1 wurden in einem Drehrohrofen im Ammoniakstrom bei  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  für 4 h pyrolysiert (PCp). Die Präparation erfolgte ausschließlich in trockener Stickstoffatmosphäre. Vor der Pyrolyse wurde das Glasrohr mit dem Pulver mehrfach mit Ammoniak gespült.

Für die Löslichkeitsversuche (siehe Abschnitt 4.10, S. 67) wurden folgende Chemikalien verwendet:

- bipolar deionisiertes Wasser - mit Ionenaustauscher Herco Destillo demineralisiert
- Salzsäure rauchend 37 %, pro analysi, Fa. Merck
- Natronlauge, Fa. Merck
- ortho-Phosphorsäure 85 % Suprapur<sup>®</sup>, Fa. Merck
- Schwefelsäure 95 bis 98 %, Fa. Merck
- Salpetersäure 65 %, pro analysi, Fa. Merck
- Königswasser, hergestellt aus Salzsäure (75 vol%) und Salpetersäure (25 vol%)

### 3.2.2 Metalle und Polymere

Die für den Versuchsaufbau verwendeten Metalle und Polymere sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst.

### 3.2.3 Sprengstoffe

Die verwendeten Sprengstoffe und einige technischen Daten sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

**Tab. 3.2:** Metalle und Polymere für den Versuchsaufbau.

Material	Kurzname/ Werkstoffnr.	Einsatz	Eigenschaften
Reinsteisen	Armco	Probencontainer, Stempel und Deckel	bis 99,9% Fe, relativ weich
Austenitischer Cr-Ni-Stahl	X5CrNi18-10 (1.4301)	Probencontainer, Stempel und Deckel für FP-AN15 bis FP-AN17	nichtrostend
Unlegierter Baustahl	St 37-2 (1.0122)	Flugplatte	
Mn-legierter Baustahl	St 52-3 (1.0553)	Dämpfungsblock	
Verschleißblech	Hardox 400	Impulsfalle	sehr verschleißfest und hohe Härte
Acrylglas	PMMA	innerer Kegel passiver PWG (Versuche FP-AN53-56)	
Polyethylen	PE-HD	Sprengstoffhülsen und Distanzring	

**Tab. 3.3:** Verwendete Sprengstoffe für die Schockwellenversuche und technische Daten nach den Datenblättern der Hersteller.

Sprengstoff	NSP 711	NSH 711 <sup>a</sup>	Nobelit EP
Hersteller	Eurengo Bofors AB (Schweden)	Eurengo Bofors AB (Schweden)	ORICA Eesti OÜ
Identifikationsnr. (BAM)	BAM-EP-007	BAM-EP-008	BAM-EM-022
Zusammensetzung	PETN	RDX (90,5%)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>
Einsatz	äußerer Kegel PWG, Treibladung HE	Treibladung HE	innerer Kegel PWG
Det.geschw. $v_D$ [m/s]	>7500	>8300	>3300
Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,45	1,6	1,14
Gasvolumen [L/kg]	700	800	940

<sup>a</sup> Zusammensetzung entspricht militärischem Composition C4-Sprengstoff

## 3.3 Untersuchungsmethoden

### 3.3.1 Elementaranalyse (EA)

Zur Bestimmung der Sauerstoffgehalte wurde der Elementaranalysator TC-436 der Firma LECO (Institut für Anorganische Chemie (F2-AOCH)) mit Heißgasextraktion verwendet. Um eine Kontamination des Ausgangspulvers mit Sauerstoff und somit eine Verfälschung der Messergebnisse zu vermeiden, wurde eine definierte Masse des Pulvers unter Schutzgas (Stickstoff) in Zinnkapseln eingewogen und anschließend hermetisch verschlossen.

Zur Bestimmung des Chloridgehalts wurde Ionenchromatographie (DX-120, Fa. Dionex, Institut für Mineralogie (F3-MIN)) mit Suppressor und Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Der Durchfluss beträgt 0,55 ml/min bei ungefähr 16 MPa unter Verwendung der Trennsäule IonPac AS14A-5µm und einem NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Eluenten.

Eine vollständige Elementaranalyse (EA) wurde mittels semi-quantitativer EDX-Analyse (Fa. Bruker) durchgeführt.

### 3.3.2 Röntgenphasenanalyse

Die Phasenanalyse zur Bestimmung der Zusammensetzung der Pulver wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt. Es wurde in Bragg-Brentano-Geometrie (Theta-Theta) mit dem Diffraktometer XRD 3000TT (Fa. Seifert) mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung (1,5406 Å), fester Divergenzblende (1,5 mm) und Graphitsekundärmonochromator gemessen (F3-MIN). Weitere Pulverproben, insbesondere kleine Probenmengen nach der Temperaturbehandlung des Pulvers (siehe Abschnitt 4.9, S. 62) und den Lösungsversuchen (siehe Abschnitt 4.10, S. 67), wurden auf einem Silizium-Einkristall präpariert und mit einem XRD7 Diffraktometer (Fa. Seifert-FPM) mit automatischer Divergenzblende (konstant 15 mm bestrahlte Probenfläche) mit Graphitsekundärmonochromator gemessen (F3-MIN). Zur Identifizierung der Phasen wurden die Strukturdaten aus der PDF-4+ Datenbank des International Centre for Diffraction Data (ICDD)<sup>1</sup> verwendet. Die quantitative Phasenanalyse wurde standardlos mittels Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm BGMN<sup>®</sup> durchgeführt. Für eine Probe wurde zur Bestimmung der amorphen Anteile eine definierte Menge an ZnO  $w_{St}$  (Fa. Alfa Aesar, 8 h getempert bei 800 °C) als Standard hinzugefügt. In einer Mikronisiermühle (Fa. McCrone Microscopes & Accessories) wurde die Pulvermischung mit 10 mL wasserfreiem Ethanol für 5 min gemahlen und homogenisiert. Der Anteil der amorphen Phase in der Mischung  $w_{amorph}^M$  berechnet sich dann aus den Phasenanteilen  $w_i^M$  wie folgt:

$$w_{amorph}^M = 1 - \sum_i \frac{w_i^M w_{St}}{w_{ZnO}^M} \quad (3.16)$$

Um den amorphen Anteil der eigentlichen Probe zu bestimmen, muss die Verdünnung der Probe durch Zugabe des Standards berücksichtigt werden:

$$w_{amorph} = \frac{100\%}{100\% - w_{St}} w_{amorph}^M \quad (3.17)$$

### 3.3.3 Röntgenprofilanalyse

Die quantitative Phasenanalyse und Strukturverfeinerung aus Röntgendaten wird mittels der Rietveld-Verfeinerung durchgeführt [161]. Statt der Bestimmung von Reflexintensitäten wird die Intensität  $y_i$  an jedem Messpunkt  $i$  (Winkelschritt) genutzt und das Diffraktogramm durch mathematische Überlagerung aller Reflexprofile und einer Untergrundfunktion nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$y_i = \sum_p \left[ S_p \sum_k [L_k P_k H_k |F_k|^2 G(\Delta\Theta_{ik}) P_{O_k}] \right] + y_{bi} \quad (3.18)$$

mit  $S_p$  Skalierungsfaktor,  $L_k$ ,  $P_k$  und  $H_k$  Lorentz-, Polarisations- und Flächenhäufigkeitsfaktor,  $F_k$  Strukturfaktor,  $G(\Delta\Theta_{ik})$  Profilfunktion,  $P_{O_k}$  Texturkorrektur und  $y_{bi}$  Untergrundintensität. Die Grundlage zur Berechnung bilden die Strukturmodelle der einzelnen Komponenten mit den Gitterparametern ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), den Punktlagen für jedes Atom ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), den Temperaturfaktoren (TDSs) und den Besetzungsfaktoren (SOFs). Die Strukturverfeinerung erfolgt durch die Anpassung des Modells an das gemessene Diffraktogramm. Dazu wird die Differenz aus beobachteten und berechneten Reflexen  $\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2$  minimiert (Methode der kleinsten Quadrate). Die Berechnung erfolgt computergestützt mit dem Programm BGMN<sup>®</sup> [162]. Die Untergrundfunktion wird durch Anpassung eines Polynoms berechnet. Neben Anpassung der

<sup>1</sup><http://www.icdd.com/products/pdf4.htm>

Strukturparameter erfolgt außerdem die Berechnung der Profilform. Als Profilparameter werden Peakbreiten und deren Abhängigkeit von dem Beugungswinkel  $2\Theta$ , Peakformparameter und Asymmetrieparameter angepasst. Aus den Profilparametern lassen sich die Kristallitgröße, sowie Gitterverzerrungen berechnen. Über den Texturfaktor kann eine Vorzugsorientierung korrigiert werden. Bei Phasengemischen lässt sich aus den Verhältnissen der Skalierungsfaktoren  $S_p$  der Volumenanteil und durch Multiplikation mit der Dichte und dem Volumen der Elementarzelle die Massenverhältnisse berechnen. Da die Skalierungsfaktoren volumennormiert sind, lässt sich auf diese Weise auch ohne inneren Standard eine quantitative Phasenanalyse durchführen. Um die instrumentellen Einflüsse (Röntgenröhre, Blendensystem, Monochromator) auf die Beugungsbilder zu berücksichtigen, wurde das Geräteprofil mit einem Silizium-Standardpräparat aufgenommen, die Geometriefunktion berechnet und in der Verfeinerung berücksichtigt. Da jedoch die Beugungsreflexe der nanokristallinen Proben sehr breit sind ( $>1^\circ$ ), ist davon auszugehen, dass der Geräteinfluss auf das Peakprofil nur klein ist.

Die Strukturmodelle der verschiedenen Phasen wurden aus den Daten der PDF-4+ Datenbank des ICDD erzeugt. Für die 27R-Phase sind keine Strukturdaten vorhanden, weshalb diese Phase zur Vereinfachung als Sequenz von drei Stapelfolgen mit jeweils 9 AlN-Schichten beschrieben wird. Die Abfolge der Schichten ist:



Da es sich um eine polytyp-ähnliche Struktur (Polytypoid) handelt, welches nur bei dem jeweiligen Metall:Anionen-Verhältnis Al:(O,N) stabil ist (hier: 9:10), werden außerdem je Schichtstapel 2 AlN-Schichten gegen eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ausgetauscht. Die genaue Anordnung und Koordination der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten konnte bisher noch nicht geklärt werden, auch wenn eine oktaedrische Anordnung, wie im Korund nachgewiesen wurde. Ein vereinfachtes Strukturmodell des 27R Polytypoid, das zur Phasenanalyse verwendet wurde, wurde anhand der Daten von Bartram & Slack und Jack in einer primitiven trigonalen Zelle ( $P3m$ , Nr. 156) erstellt [123, 127]. Als Beispiel für ein Strukturmodell ist das des w-AlN im Dateiformat \*.str hier gezeigt:

```

PHASE=wAlN SpacegroupNo=186 HermannMauguin=P6_3mc
PARAM=A=0.3112_0.3079^0.3141 PARAM=C=0.4981_0.493^0.503
RP=4
B1=ANISOLIN^0.05 PARAM=k1=0_0^1
GOAL=GrainSize(1,0,0) GOAL=GrainSize(0,1,0) GOAL=GrainSize(0,0,1)
k2=ANIS04^0.0001
GOAL=100*sqrt(k2(1,0,0)) GOAL=100*sqrt(k2(0,1,0)) GOAL=100*sqrt(k2(0,0,1))
GEWICHT=SPHAR6
GOAL:hAlN=GEWICHT*ifthenelse(ifdef(d),exp(my*d*3/4),1)
E=(AL+3(1)) Wyckoff=b z=1.0000 TDS=0.005
E=(N(1)) Wyckoff=b z=0.3869 TDS=0.005

```

Die ersten drei Zeilen legen fest, um welche Raumgruppe ( $P6_3mc$ , Nr. 186) es sich handelt. Mit dem Befehl PARAM wird festgelegt, welche Werte während der Rechnung verfeinert werden sollen. Es wird nach der Angabe des Parameters der Startwert, sowie das untere und obere Limit der Verfeinerung festgelegt, z.B. für den Gitterparameter  $a$  PARAM=A=0.3112\_0.3079^0.3141. Der Befehl RP legt das Modell für die Berechnung der Linienverbreiterung fest, wobei der Wert RP=4 sowohl Lorentz-Linienverbreiterung aufgrund von Kristallitgrößeneffekten, als auch quadratische Lorentz-Linienverbreiterung aufgrund von Gitterspannungen zulässt. Eine anisotrope Linienverbreiterung durch Kristallitgrößeneffekte wird durch den Ausdruck B1=ANISOLIN^0.05

in  $\text{nm}^{-1}$  berechnet, wobei für große Kristallite der Wert gegen 0 konvergiert (keine Linienverbreiterung). Bei zu wenigen Informationen wird die Parameteranzahl für die Verfeinerung verringert und die Linienverbreiterung isotrop berechnet. Die Linienverbreiterung eines Reflexes aufgrund von Kristallitgrößenverteilung und Gitterverzerrungen ( $b_2$ ) wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$b_2 = \sqrt{k_1 b_1^2 + k_2 \frac{1}{d^2}} \quad (3.19)$$

mit den Strukturparametern **B1** (Kristallitgrößenverbreiterung), **k1** und **k2**. Der Parameter **k1** (0 ... 1) gibt die Kristallitgrößenverteilung an und nimmt für breite Verteilungen einen kleinen Wert an. Der Einfluss dieses Parameters gegenüber den anderen Einflüssen der Linienverbreiterung ist jedoch verschwindend gering, sodass der Wert bei der Rietveld-Verfeinerung oftmals die obere oder untere Grenze erreicht. Die Kristallitgröße  $d$  in einer bestimmten kristallographischen Richtung wird durch den Befehl `GOAL=GrainSize(1,0,0)` aus den Parametern  $b_2$  und  $k_1$  nach folgender Gleichung (in nm) berechnet:

$$d = \frac{4}{3\pi b_1} \frac{1 + 2\sqrt{k_1}}{(1 + \sqrt{k_1})^2} \quad (3.20)$$

Der Parameter **k2** entspricht der Linienverbreiterung aufgrund von Gitterverzerrungen. Für eine anisotrope Linienverbreiterung wird diese mit einem Tensor 4ter Stufe mit der Funktion `k2=ANISO4` berechnet. Beim Unterschreiten von festgelegten Grenzwerten wird der Grad der Kugelflächenfunktion automatisch verringert. Aus der Wurzel von **k2** kann die  $hkl$ -abhängige Linienverbreiterung in Prozent durch `GOAL=100*sqrt(k2(1,0,0))` berechnet werden. Der Parameter **GEWICHT** (Skalierungsfaktor) legt den Massenanteil der jeweiligen Phase fest. Der Wert **SPHAR6** gibt an, dass eine Kugelflächenfunktion 6ter Ordnung (Modell zur Beschreibung von 3D Flächen in Kugelkoordinaten) berechnet wird, um eine  $hkl$ -abhängige Vorzugsorientierung bei der Wichtung der Phase zu berücksichtigen. Um große Abweichungen bei der quantitativen Analyse von Phasen mit geringem Anteil zu vermeiden, reduziert das Programm **BGMN**<sup>®</sup> die Ordnung der Vorzugsorientierung bei zu geringer Reflexintensität automatisch. Aufgrund unterschiedlicher Massenschwächungskoeffizienten und Kristallitgrößen bei Mehrphasengemischen werden bei der quantitativen Analyse inkorrekte Anteile berechnet. Eine Korrektur der Mikroabsorption kann durch die Brindley-Gleichung erfolgen [163]. Unter der Annahme kugelförmiger Kristallite wird die Korrektur in Abhängigkeit des linearen Absorptionskoeffizient  $\mu$  und der Kristallitgröße  $d$  durch den Befehl `ifthenelse(ifdef(d),exp(my*d*3/4),1)` durchgeführt. Die Atome in der Kristallstruktur werden durch `E=(AL+3(1))` und `E=(N(1))` angegeben. Der Wert in Klammern ist der SOF, der wie jeder andere Wert ebenso parametrisiert werden kann, um z.B. Mischbesetzungen zu berechnen. Die Atompositionen werden durch die Wyckoff-Position `Wyckoff=b` und gegebenenfalls weitere Angaben zur x-, y- und z-Position angegeben. Die thermisch-diffuse Streuung wird mit dem Debye-Waller-Faktor **TDS** berücksichtigt, jedoch aufgrund der zu geringen Anzahl an Datenpunkten im Verhältnis zur Anzahl der zu verfeinernden Parameter nicht verfeinert. Die Steuerdatei für die Rietveld-Verfeinerung enthält die folgenden Befehle:

```

VERZERR=x3sinifx15siemens.geq
WMIN=11
WMAX=120
RU=5
pi=2*acos(0)
POL=sqr(cos(26.6*pi/180))
VAL[1]=FP_AN22.val

```

```

STRUC[1]=hAlN.str
STRUC[2]=rsAlN.str
STRUC[3]=aAl2O3.str
STRUC[4]=gAlON.str
STRUC[5]=NH4Cl.str
denom=(hAlN+rsAlN+aAl2O3+gAlON+NH4Cl)/100
GOAL[1]=hAlN/denom
GOAL[2]=rsAlN/denom
GOAL[3]=aAl2O3/denom
GOAL[4]=gAlON/denom
GOAL[5]=NH4Cl/denom
OUTPUT=FP_AN22.par
LIST=FP_AN22.lst
DIAGRAMM=FP_AN22.dia
PARAM[1]=EPS2=0
PROTOKOLL=Y

```

Der Befehl `VERZERR` lädt zunächst die Datei zur Korrektur der Daten mit dem Geräteprofil des Diffraktometers. Der Ausdruck `RU=5` legt die Ordnung des Polynom fest, mit dem der Untergrund angepasst wird. Nach dem Laden des Diffraktogramms mit `VAL[1]=FP_AN22.val` werden die die einzelnen Strukturbeschreibungen `STRUC[1]` bis `STRUC[5]` geladen. Die Hilfsvariable `denom` dient dazu die Masseanteile der Phasen `GOAL[1]` bis `GOAL[5]` zu berechnen. Der Parameter `EPS2` korrigiert eine Abweichung der Probenoberfläche von der Rotationsachse des Goniometers, z.B. durch einen Präparathöhenfehler.

Als Qualitätskriterium der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung werden die  $R$ -Werte („Residuals“) betrachtet, wobei kleinere  $R$ -Werte eine bessere Anpassung bedeuten.  $R_{wp}$  ist die gewichtete Restquadratsumme und  $R_{exp}$  die minimale gewichtete Restquadratsumme bei idealer Anpassung. Der  $GOF$  („Goodness of fit“) berechnet sich aus  $GOF = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$ . Bei den  $R$ -Werten handelt es sich jedoch nur um mathematische Kriterien, die ebenso durch den Untergrund beeinflusst werden, da die Anpassung auch ein Teil der Verfeinerung ist. Somit ist eine scheinbare gute Anpassung möglich, obwohl die Kristallstrukturen nur ungenügend beschrieben werden können. Um diese Probleme zu umgehen wird durch das Programm `BGMN`<sup>®</sup> der Qualitätsparameter  $1 - \rho$  eingeführt. Durch den Abgleich des gemessenen mit dem angepassten Diffraktogramms nach Abzug des Untergrundpolynoms, ist mit dem Qualitätsparameter  $1 - \rho$  ein Vergleich der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung verschiedener Diffraktogramme möglich.

Das Signal-Rausch-Verhältnis ist für die Messdaten vergleichsweise schlecht, da die leichten Elemente Al, N und O eine geringe Streuintensität besitzen. Außerdem ist die Reflexintensität für die Nanopulver im Vergleich zum Kompaktkörper aufgrund der geringen Schüttdichte, wesentlich herabgesetzt. Die Messzeit pro Winkelschritt wird mit 10 s festgesetzt, sodass für eine Großzahl der Peaks eine Intensität von mindestens 2000 Impulsen detektiert werden kann. Diese Einstellung ist ein Kompromiss zwischen hoher Intensität und akzeptabler Messzeit (~15 h). Um genügend Peaks für die Verfeinerung, insbesondere der kubischen Phasen `rs-AlN` und `γ-AlON`, bereitzustellen, wurde in einem Winkelbereich  $2\Theta$  10 bis 120° gemessen. Der Abstand der Winkelschritte ist mit 0,02° in Hinblick auf die starke Linienverbreiterung durch Kristallitgrößeneffekte hinreichend klein. Um die Intensität der Reflexe mit fester Divergenzblende bei hohen  $2\Theta$ -Werten zu steigern, wurden die Proben rotiert, sodass die Kornstatistik verbessert werden kann. Die Genauigkeit der Verfeinerung von Gitterkonstanten ist aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl an Reflexen gegenüber Messungen an Einkristallen begrenzt. Aus diesem Grund werden die Atompositionen und der Temperaturfaktor bei der Profilanalyse für die einzelnen Phasen nicht verfeinert. Da es

sich bei den untersuchten Proben um sehr feine Pulver mit hoch-symmetrischen Phasen (v.a. kubisch und hexagonal) handelt, kann angenommen werden, dass nahezu keine Textur durch die Probenpräparation vorliegt. Für das wurztitische AlN wird eine Texturkorrektur 6ter Ordnung (SPHAR6), für das rs-AlN hingegen nur 2ter Ordnung vorgenommen.

### 3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur mikroskopischen Charakterisierung der Pulver wurde ein JSM-7001F (Firma Jeol) Elektronenmikroskop mit Feldemissionskathode verwendet. Das angeschlossene energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-System (Bruker Quantax 800 mit Software ESPRIT 1.9) erbringt ergänzende chemische Informationen zum Material.

### 3.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Hochaufgelöste Aufnahmen wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop JEM-2200FS (Fa. Jeol) mit Schottky-Feldemissions-Kathode (200 kV) und Korrektur sphärischer Aberration ( $C_S$ -Korrektur, Fa. CEOS) und einem in die Elektronenoptik integrierten in-column Energiefilter ( $\Omega$ -Filter) gemacht (Institut für Werkstoffwissenschaft (F5-ME)). Das feinere Pulver wurde für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen auf einem Kupfernetz präpariert. Damit das Material vom Elektronenstrahl durchdrungen werden kann, sollte die Dicke maximal 50 bis 100 nm betragen. Mittels der Defokus-Funktion können z.T. übereinander liegende Teilchen voneinander getrennt abgebildet werden. Für hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM)-Aufnahmen können durch schnelle Fourier-Transformation (FFT) lokal einzelne Phasen bestimmt werden. Durch diese Transformation wird die Struktur (direkt abgebildet mit HR-TEM) in den reziproken Raum überführt. Mit dem Bildanalyseprogramm Bildanalyse Digital Micrograph™ (Fa. Gatan) können die reziproken Netzebenenabstände  $\|\vec{g}\| = 1/d$  und Winkel  $\phi$  zwischen diesen bestimmt werden. Methodisch bedingt, unter anderem durch die beschränkte Anzahl an Bildpunkten der Abbildung (Pixel), ist die Genauigkeit bei der Bestimmung der reziproken Netzebenenabstände  $g$  nur gering. Die Simulation der HR-TEM-Aufnahmen erfolgt mit dem Java-basierten Programm JEMS [164].

### 3.3.6 Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR)-Spektren wurden mit einem Varian 670-IR Spektrometer (F3-MIN) bei Wellenzahlen  $\bar{\nu}$  von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  mit einem KBr-Strahlteiler aufgenommen. Eine definierte Probenmasse wird mit 200 mg Infrarot (IR)-reinen Kaliumbromid ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) gemischt und anschließend in Transmission gemessen. Pro Messung wurden 16 Spektren mit einer Schrittweite von 1  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Basislinien werden durch eine Zweipunkt-Korrektur angepasst [165].

Messungen im fernen Infrarot (FIR) wurde mit dem Spektrometer VERTEX 80v der Fa. Bruker (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Institut für Ressourcenökologie) mit einem Mylar® 6  $\mu\text{m}$ -Multilayer Strahlteiler aufgenommen. Das Pulver wurde in einem Polyethylenpellet verpresst und in Transmission gemessen.

### 3.3.7 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die strukturelle Charakterisierung der AlN-Proben wurde mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) mit einem Bruker Avance 400 MHz WB (Institut für Analytische Chemie (F2-ANCH)) durchgeführt. Die Proben wurden bei 9,4 T in einem 2,5 mm  $\text{ZrO}_2$ -Rotor unter dem „magischen Winkel“ (magic-angle spinning (MAS)) mit 25 kHz rotiert. Die Resonanzfrequenz für  $^{27}\text{Al}$  von



104,29 MHz wurde verwendet. Die chemische Verschiebung wurde relativ zu 1molarer  $\text{AlCl}_3$ -Lösung (0 ppm) detektiert. Zur Verbesserung der Signalqualität wurden 3600 Spektren á 1 s aufaddiert. Für 2D-multiple-quantum magic-angle spinning (MQMAS) Messungen wurden 960 Spektren mit 40  $t_1$ -Inkrementen mit 1 s Pulswiederholzeit gemessen.

### 3.3.8 Thermische Analyse

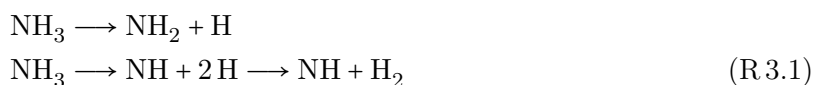
Das thermische Umwandlungsverhalten unter Luft (Oxidationsbeständigkeit) wurde mittels Thermogravimetrie (TG) mit Differenz-Thermoanalyse (DTA) mit einer Seteram 92-16.18 Thermo- waage (F3-MIN) mit einer Gasdurchflussrate von 50 mL/min bestimmt. Es wurden von 20 bis 1200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Korundtiegel 20 mg die Massenänderung der Probe (TG) und die Temperaturdifferenz zu einem Referenzmaterial (DTA) gemessen. Messungen unter Schutzgas (Argon, 50 mL/min) wurden mit dem Gerät STA 409 PC (Fa. Netsch, F3-MIN) durchgeführt. Die Massenänderung TG und die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzmaterial DTA wurden im Temperaturbereich von 20 bis 1300 °C mit einer Heizrate von 10 K/min detektiert.

**Tab. 3.4:** Einfache und zusammengesetzte Fragmente im Massenspektrum aus den Elementen H, C, N, O, Al und Cl ( $m/z = 1$  bis 50). Die Fragmente und Moleküle mit den häufigsten Isotopen sind fett gedruckt.

$m/z$	Fragment	$m/z$	Fragment
1	<b>H</b>	31	CO, NO, <b>AlH<sub>2</sub></b> , <b>AlH<sub>3</sub></b>
2	H, <b>H<sub>2</sub></b>	32	<b>O<sub>2</sub></b> , NO, <b>AlH<sub>3</sub></b>
3	H <sub>2</sub>	33	NO, O <sub>2</sub> , <b>AlH<sub>3</sub></b>
4	H <sub>2</sub>	34	O <sub>2</sub>
12	<b>C</b>	35	O <sub>2</sub> , <b>Cl</b>
13	C	36	O <sub>2</sub> , <b>HCl</b>
14	<b>N</b>	37	Cl, HCl
15	N, <b>NH</b>	38	HCl
16	NH, <b>NH<sub>2</sub></b> , <b>O</b>	39	HCl
17	NH, NH <sub>2</sub> , <b>NH<sub>3</sub></b> , O, <b>OH</b>	41	<b>AlN</b>
18	<b>H<sub>2</sub>O</b> , NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , O, OH	42	AlN, <b>AlNH</b>
19	H <sub>2</sub> O, OH, NH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	43	AlNH, <b>AlNH<sub>2</sub></b> , <b>AlO</b>
20	H <sub>2</sub> O, OH, NH <sub>3</sub>	44	<b>CO<sub>2</sub></b> , AlNH, AlNH <sub>2</sub> , AlO
21	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>	45	CO <sub>2</sub> , AlNH <sub>2</sub> , AlO
22	H <sub>2</sub> O	46	CO <sub>2</sub> , <b>NO<sub>2</sub></b> , AlNH <sub>2</sub>
27	<b>Al</b>	47	CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
28	<b>CO</b> , <b>N<sub>2</sub></b> , <b>AlH</b>	48	CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
29	CO, N <sub>2</sub> , AlH, <b>AlH<sub>2</sub></b>	49	CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
30	CO, N <sub>2</sub> , <b>NO</b> , AlH <sub>2</sub> , <b>AlH<sub>3</sub></b>	50	NO <sub>2</sub>

Ergänzende Untersuchungen wurden mittels Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektroskopie (TG-MS) mit direkter Kopplung im Vakuum mit dem Gerät STA 409 CD/3/403/5/G der Firma Netzsch (F3-MIN) durchgeführt. Es wurden jeweils 10 mg Probe in einen Korundtiegel eingewogen und nach Evakuierung des Ofens ( $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  mbar) auf maximal 1300 °C mit einer Heizrate von 10 K/min erhitzt. Die Verbindung mit dem Massenspektrometer erfolgt über eine harte Kopplung [166]. Der Abstand zwischen dem Tiegel und dem Hochvakuum (ca.  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar) beträgt wenige Millimeter, sodass die Wechselwirkung der Gase fast vollständig ausgeschlossen werden kann. Der Transfer der Gase zum Massenspektrometer erfolgt schnell und fast vollständig, sodass eine schnelle und präzise Detektierung der austretenden Gase möglich ist. Durch Elektronenstoßionisation (Cross-Beam-Ionenquelle, Fa. Pfeiffer) werden die Gase zunächst in Ionen überführt, sodass die verschiedenen stabilen Isotope mit ihrer Häufigkeit (z.B. 75,8 %  $^{35}\text{Cl}$  und 24,2 %  $^{37}\text{Cl}$ ) in Form typischer Isotopenmuster nachgewiesen werden können. Bei vielen Ver-

bindungen kommt es zusätzlich zur Fragmentierung, d.h. der Aufspaltung oder dem Zerfall in kleinere Moleküle, z.B. für Ammoniak:



Da die Fragmente und Moleküle ebenso aus verschiedenen Isotopen (z.B.  $^{14}\text{N}^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}^2\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}^2\text{H}$ ) bestehen, ergeben sich eine Vielzahl von  $m/z$ -Verhältnissen. Da somit auf vielen Kanälen des Massenspektrometers ( $m/z$ -Verhältnis) mehrere Verbindungen nachgewiesen werden, ist eine genaue Zuordnung und insbesondere eine quantitative Bestimmung schwierig. Einige relevante Fragmente und die zugehörigen  $m/z$ -Verhältnisse sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Während des Aufheizens wurden die Massenspektren mit dem Quadrupol-Massenspektrometer QMG422 (Fa. Inficon/ Pfeiffer) bis zu einem Masse-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) von 100 mit 100 ms pro Schritt aufgezeichnet. Nach dem Abkühlen wurde eine Phasenanalyse (XRD) nach verschiedenen Maximaltemperaturen durchgeführt.

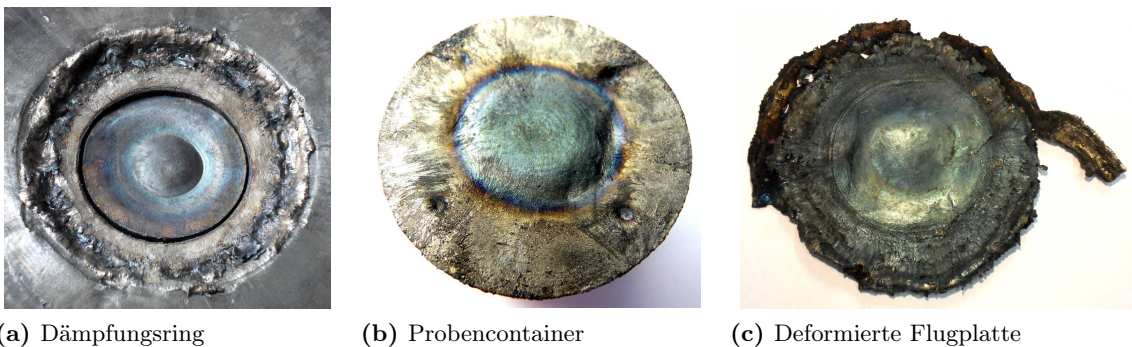
### 3.3.9 Löslichkeitsversuche

Zur Untersuchung des chemischen Verhaltens von rs-AlN und der Stabilität gegenüber Säuren und Basen, wurden verschiedene Zersetzungsversuche durchgeführt. Dazu wurden ca. 500 mg der Probe FP-AN28 mit 4 mL bipolar deionisiertem Wasser, Salzsäure, Natronlauge und Phosphorsäure vermischt. Von der Probe FP-AN21 wurden ebenfalls ca. 500 mg mit 4 mL Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser ( $3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ) versetzt (siehe Abschnitt 3.2). Nach 1 Stunde Reaktionszeit wurde durch dreimaliges Zentrifugieren mit bipolar deionisiertem Wasser das Pulver von der Flüssigkeit abgetrennt. Das verbleibende Pulver wurde im Trockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  für mehrere Stunden getrocknet. Die Löslichkeitsversuche wurden mit dem übrigen Pulver mehrfach wiederholt, wobei die Reaktionszeit auf 1 Tag (24 h), 1 Woche (168 h) und 1 Monat (720 h) gesteigert wurde. Nach jedem Versuch wurde eine Phasenanalyse durchgeführt.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Schockwellensynthese

Es wurden mehrere Versuche mit der Reflektionsmethode mit unterschiedlichen Versuchsparametern (Druck  $P$ , Porositätsfaktor  $k$ ) durchgeführt. Eine Übersicht über die verschiedenen Versuche gibt Tabelle 4.1. Anhand der Form der Flugplatte und des Einschlagkraters im Stahlblock lassen sich Rückschlüsse auf den Flug und Einschlag der Flugplatte ziehen (siehe Abbildung 4.1). Der Probencontainer besitzt auf der Oberseite mittig eine leichte Aufwölbung, welche durch die Entlastungswelle entsteht. Auf der Oberseite sind ringförmig Anlassfarben des Stahls erkennbar, welche einen Richtwert für die Temperatur des Stahls geben. Die unterschiedlichen Färbungen entstehen durch die Bildung verschiedener Oxidschichten beim Erhitzen an der Luft, die charakteristisch für die jeweiligen Temperaturen sind. Da die Erwärmung und Abkühlung des Stahls jedoch sehr schnell geschieht, ist zu vermuten, dass die tatsächliche Maximaltemperatur etwas höher liegt, als mit dieser Methode abgeschätzt werden kann. Der Stahl erreicht im Zentrum Temperaturen bis  $360\text{ °C}$  (bei  $43\text{ GPa}$  Probendruck), während bei Probendrücken von  $15\text{ GPa}$  lediglich  $300\text{ °C}$  erreicht werden und die Temperatur nach außen stärker abnimmt. Die Form der deformierten Flugplatten lässt auf einen planaren Einschlag schließen. Die Platten zeigen ebenso mittig Verformungen durch die Entlastungswelle, sowie den Abdruck des Probencontainers, welche beim Einschlag entsteht. Die maximale Flugplattentemperatur wird nach den Anlassfarben auf  $320\text{ °C}$  geschätzt. Nach Abschätzungen aus der Hugoniotkurve von Eisen ergeben sich ca.  $500\text{ °C}$  bei  $25\text{ GPa}$  [167]. Dieser Wert ist jedoch aufgrund der Ungenauigkeit der zugrunde liegenden thermodynamischen Daten wenig verlässlich.



**Abb. 4.1:** Probencontainer und Flugplatte nach Schockwellensynthese. (a) Deformierter Stahlring nach Einschlag der Flugplatte. Der Probencontainer wird in der Höhe um ca. 5% gestaucht und im Durchmesser um ca. 4% geweitet. Die leichte Aufwölbung des Probencontainer wird durch die Entlastungswelle erzeugt. (b) Anlassfarben des Probencontainer lassen auf Temperaturen von  $320\text{ °C}$  im Zentrum und  $200\text{ °C}$  im Randbereich schließen. Die Färbung gibt jedoch nur einen Hinweis auf die Restwärme (Post-Schocktemperatur) und nicht auf die während des Schockereignis vorherrschenden Temperaturen. Im Kern des Container (in der Probe) herrschen wiederum andere Temperaturen während der Synthese. Die vier kleine Wölbungen an der Oberfläche sind durch unerwünschte Reflektion der Schrauben des Deckels (Boden des Container) entstanden. (c) Die Flugplatte zeigt eine mittige Deformation aufgrund der Entlastungswelle, sowie einen Abdruck des Probencontainers auf. Die Temperatur lässt sich nach Anlauffarben auf bis zu  $320\text{ °C}$  abschätzen.

Bei einigen der Versuche riss der Deckel des Probencontainers teilweise oder komplett ab, wodurch der Stempel im Inneren zum Teil bzw. komplett heraus gedrückt wurde. Dadurch konnte

**Tab. 4.1:** Übersicht über Versuche mit Reflektionsmethode. Die Abmessungen des Versuchsaufbau sind in Abbildung 3.5c dargestellt. Soweit nicht anders gekennzeichnet wurde Armco-Stahl (kohlenstoffarmer Stahl,  $A = 3,795$  km/s und  $B = 1,642$ ) für den Probencontainer verwendet (Details siehe Abschnitt 3.2.2, S. 28). Bei den mit \* gekennzeichneten Versuchen konnte keine Proben zurückgewonnen werden.

Versuch	Probe	Höhe $d^a$ [mm]	Porosität $k$	Geschw. Flugplatte [km s <sup>-1</sup> ]	Druck [GPa]	rs- AlN	Kommentar
FP-AN9	AlN (PC1)	2,0	1,68	1,2	22,9	ja	bei Probenrückgewinnung Wasserkontakt
FP-AN10	AlN (PC1)	2,3	1,68	1,6	33,3	ja	
FP-AN11	AlN (PC1)	2,2	1,68	2,0	43,1	ja	Deckel abgesprengt und Stempel einige cm nach oben gedrückt
FP-AN12	AlN (HC)	2,4	1,68	1,4	27,1	nein	
FP-AN15*	AlN (PC1)	2,1	1,68	1,0	17,3	-	Probencontainer aus anderer Stahlsorte, Deckel abgesprengt und Stempel komplett heraus gedrückt, daher kompletter Probenverlust
FP-AN16*	AlN (PC1)	2,1	1,68	1,3	24,2	-	Probencontainer aus anderer Stahlsorte, Deckel abgesprengt und Stempel komplett heraus gedrückt, daher kompletter Probenverlust
FP-AN17*	AlN (PC1)	2,1	1,68	1,5	28,5	-	Probencontainer aus anderer Stahlsorte, Wdh. AN9, Deckel abgesprengt und Stempel komplett heraus gedrückt, daher kompletter Probenverlust
FP-AN18*	AlN (PC2)	2,0	1,60	1,4	28,3	-	Deckel abgesprengt und Stempel komplett heraus gedrückt, daher kompletter Probenverlust
FP-AN19	AlN (PC2)	2,1	1,50	1,5	29,4	ja	
FP-AN20	AlN (PC2)	2,1	1,68	1,2 <sup>b</sup>	22,9	ja	
FP-AN21	AlN (PC2)	2,0	1,68	1,0	17,5	ja	
FP-AN22	AlN (PC2)	2,0	1,68	1,2	22,6	ja	
FP-AN23	AlN (PC2)	2,1	1,68	1,4	27,6	ja	Wdh. FP-AN9
FP-AN28	AlN (PC3)	2,1	1,85	1,3	24,6	ja	
FP-AN29*	AlN (PC3)	2,0	2,00	1,4	26,3	-	Deckel abgesprengt und Stempel komplett heraus gedrückt, daher kompletter Probenverlust, starke Aufwölbung Probencontainer an Oberseite
FP-AN30	AlN (PC3)	2,0	2,50	1,3	25,7	ja	starke Aufwölbung Probencontainer an Oberseite
FP-AN31	AlN (PC3)	1,6	1,68	1,2	21,9	ja	
FP-AN32	AlN (PC3)	1,1	1,68	1,1	21,4	ja	
FP-AN33	AlN (PC3)	0,6	1,68	1,2	21,9	ja	
FP-AN34	AlN (ILT2)	2,1	1,68	1,2	21,6	ja	Wdh. FP-AN22 mit anderem nano-AlN-Pulver
FP-AN35	AlN (HC)	1,1	1,68	1,2	22,2	nein	
FP-AN36	AlN (HC)	1,1	1,85	1,2	22,7	nein	

Tab. 4.1: (fortgesetzt)

Versuch	Probe	Höhe $d^a$ [mm]	Porosität $k$	Geschw. Flugplatte [km s <sup>-1</sup> ]	Druck [GPa]	rs- AlN	Kommentar
FP-AN37	AlN (PCp)	0,7	9,00	1,0	18,0	nein	sehr hohe Porosität, da nur wenig Probe vorhanden
FP-AN38	AlN (PC3)	2,0	1,68	0,8	14,8	ja	Deckel abgesprengt und Stempel einige cm nach oben gedrückt
FP-AN39	AlN (PC3)	2,0	2,00	1,3	24,9	ja	Deckel abgesprengt und Stempel komplett heraus gedrückt, Eindringen von Verunreinigungen aus der Sprengkammer in die Probe
FP-AN40	AlN (PC3)	2,1	2,25	1,3	24,6	ja	
FP-AN41	AlN (PC3)	2,1	2,10	1,3	23,8	ja	Deckel abgesprengt und Stempel komplett heraus gedrückt, Eindringen von Verunreinigungen aus der Sprengkammer in die Probe
FP-AN42	AlN (PC3)	2,1	2,00	1,4	28,0	ja	
FP-AN43	AlN (PC3)	2,1	2,00	1,1	20,6	ja	
FP-AN44	AlN (PC3)	2,1	2,00	0,9	16,3	ja	
FP-AN45	AlN (ILT1)	2,1	1,68	1,2	22,3	ja	Wdh. FP-AN22 mit anderem nano-AlN-Pulver
FP-AN52	AlN (PC4)	2,0	1,68	1,2	22,8	nein	Wdh. FP-AN22 mit anderem nano-AlN-Pulver, passiver PWG
FP-AN53	AlN (PC4)	1,0	2,00	1,3	25,9	nein	passiver PWG
FP-AN54	AlN (PC4)	1,0	2,10	1,4	27,8	nein	passiver PWG, Deckel abgesprengt
FP-AN55	AlN (HC)	0,9	2,00	1,0	19,1	nein	passiver PWG
FP-AN56	AlN (HC)	0,9	2,00	1,5	29,5	nein	passiver PWG

<sup>a</sup> Höhe des Hohlraum für Probenmaterial<sup>b</sup> 5 mm Flugplatte

bei diesen Versuchen kein oder nur sehr wenig Probenpulver zurückgewonnen werden. Der innenliegende Stempel wurde aufgrund eines zu geringen Energieeintrags durch die Schockwelle nicht genügend deformiert. Da er nicht mit der Containerinnenseite verschweißte, wurde er teilweise oder komplett herausgedrückt. Bei den Versuchen FP-AN15 bis AN17 kam es ebenso zum Versagen und Aufreißen der Probencontainer. Da der Grund hierfür vermutlich in der geänderten Stahlsorte für Container und Stempel (anderes Verformungsverhalten) liegt, wurden weitere Versuche mit der bewährten Materialkombination Armco-Armco durchgeführt. Bei den meisten Versuchen war der Stempel mit dem Container verschweißte, z.T. auch lose, sodass nach dem Schockwellenversuch das Pulver durch Aufsägen und Aufbiegen des Containers entnommen werden konnte. Die Ausbeute, d.h. der Anteil des entnommenen Pulver im Verhältnis zur Einwaage beträgt für die komplett verschlossen gebliebenen Probencontainer 60 bis 95 %, meist jedoch >80 %.

Das aus dem Probencontainer zurück gewonnene Material ist ein feines weißes, weiß-grüliches oder grüliches Pulver mit ammoniak-artigen Geruch aufgrund der langsamen Zersetzung des AlN. Teilweise bilden sich weiße Krusten zwischen der Innenseite des Probencontainers und dem Stempel. Die kleinen Anteile an Sägespänen konnten durch einen starken NdFeB-Magneten entfernt werden.

## 4.2 Elementaranalyse (EA)

Die EDX-Spektren der AlN-Nanopulver (Abbildung 4.2a) zeigen neben Aluminium, Stickstoff und Sauerstoff auch Spuren von Chlor (<2 Ma%) und Silizium (<4 Ma%, nur bei PC3). Die mit Heißgasextraktion bestimmten Sauerstoffgehalte und mit Ionenchromatographie bestimmte Chloridgehalte sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Sauerstoffgehalte liegen für die feinen Nanopulver (PC1-3, ILT1 und ILT2) bei 12,4 bis 22,2 %, was eine signifikante Abweichung gegenüber den Herstellerangaben darstellt. Das gröbere Nanopulver (PC4), sowie das Submikropulver (HC) hat mit 2,1 % bzw. 1,6 % einen wesentlich geringeren Sauerstoffgehalt. Durch Pyrolyse im Drehrohrofen bei 1000 °C im Ammoniakstrom konnte der Sauerstoffgehalt des nano-AlN (PC1) deutlich reduziert werden (PCp).

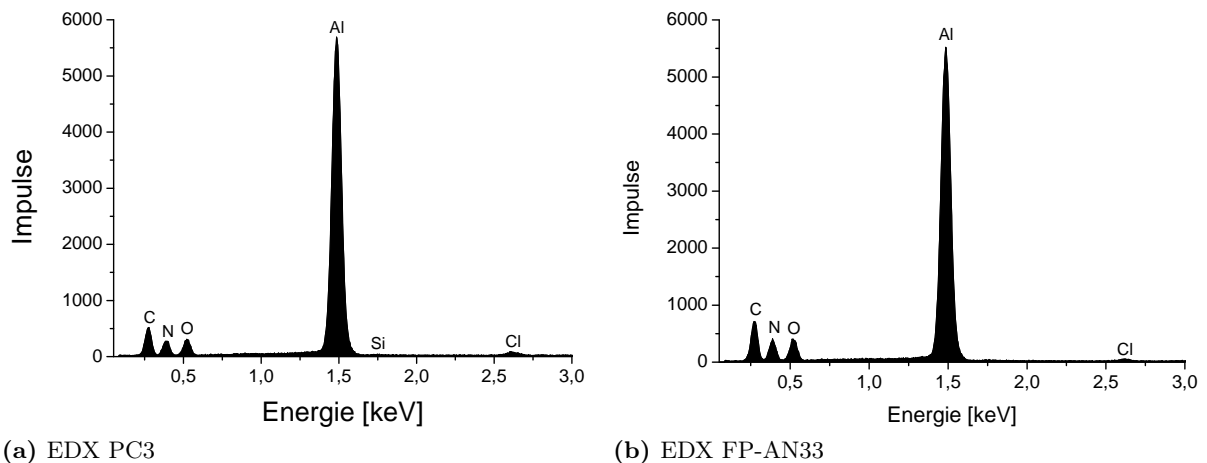
**Tab. 4.2:** Chemische Analyse der AlN-Ausgangspulver mit Heißgasextraktion (O), Ionenchromatographie (Cl<sup>-</sup>) und EDX-Analyse.

Hersteller	Abk.	Sauerstoff [Ma%]	Chlorid [Ma%]	EDX				
				Al	N	O	Cl	Si
Plasmachem, 20 nm	PC1	13,81 ± 0,35	1,9	ja	ja	ja	ja	nein
Plasmachem, 20 nm	PC2	13,96 ± 0,80	2,0	-	-	-	-	-
Plasmachem, 20 nm	PC3	14,39 ± 1,10	2,0	ja	ja	ja	ja	ja
Plasmachem, 20 nm, pyrolysiert	PCp	6,43 ± 0,53	-	-	-	-	-	-
IoLiTec, 40-50 nm	ILT1	22,23 ± 0,88	5,1	ja	ja	ja	ja	nein
IoLiTec, <50 nm	ILT2	12,41 ± 0,56	3,0	ja	ja	ja	ja	nein
Plasmachem, 25-50 nm	PC4	2,09 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,001	ja	ja	ja	nein	nein
H.C. Starck, 0,8-1,8 µm	HC	1,58 ± 0,01	0,002	ja	ja	ja	nein	nein

<sup>a</sup> Sauerstoffbestimmung durch Mikroanalytisches Labor Pascher

Weiterhin enthalten die AlN-Nanopulver 1,9 bis 5,1 Ma% Chlorid. Die Ionenchromatographie zeigt, dass das AlN-Pulver PC4 durch mehrere, teils organischen Verbindungen (Formiate, Nitrite) verunreinigt ist. Die vergleichsweise hohe Reinheit des Submikropulver konnte mit den Analysen bestätigt werden.

Die EDX-Spektren (Abbildung 4.2b) weisen Aluminiumwerte auf, die mit denen des Ausgangspulver korrelieren. Die Stickstoff- und Sauerstoffwerte schwanken je nach Messpunkt, be-



(a) EDX PC3

(b) EDX FP-AN33

**Abb. 4.2:** EDX-Spektren von nano-AlN (PC3) und geschockter Probe FP-AN33 mit 49 Ma% rs-AlN.

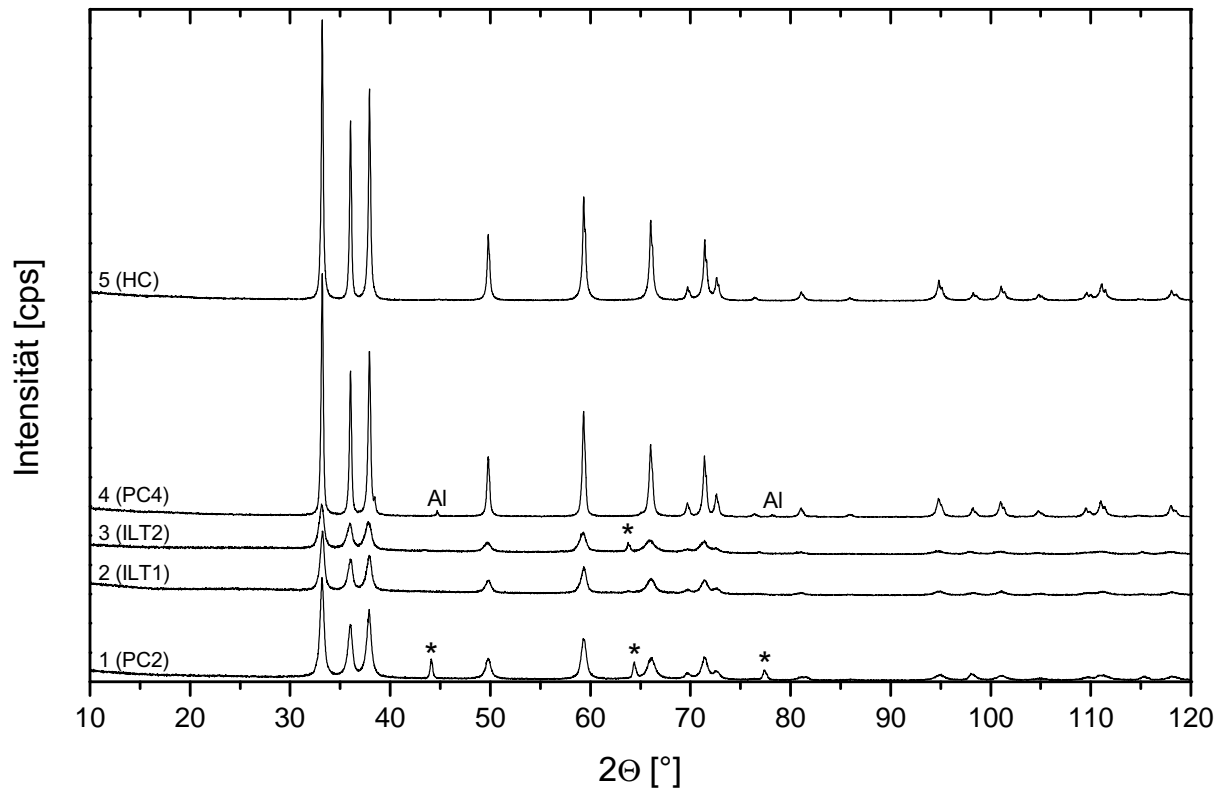
wegen sich aber ebenso im Bereich der Ausgangspulver. Die mit EDX detektierten Chlorgehalte ( $<1$  Ma%) sind gegenüber dem Ausgangspulver leicht verringert. Die mit Heißgasextraktion bestimmten Sauerstoffgehalte liegen für die aus dem nano-AlN (PC2 und PC3) hergestellten Pulver zwischen 14,1 Ma% (FP-AN30) und 15,7 Ma% (FP-AN22). Die ionenchromatographisch bestimmten Chloridwerte der Schock-behandelten Pulver betragen 0,9 Ma% (FP-AN22), 0,7 Ma% (FP-AN30), 1,3 Ma% (FP-AN33) und 0,9 Ma% (FP-AN34). Das aus dem ILT1-Pulver synthetisierte Produkt (FP-AN45) hat mit 3,8 Ma% Chlorid den höchsten Wert. Die Probe FP-AN12, welche aus dem submikro-AlN-Pulver (HC) hergestellt wurde, hat einen vergleichsweise geringen Sauerstoffwert ( $2,09 \pm 0,03$  Ma%).

### 4.3 Röntgenbeugungs-Phasenanalyse

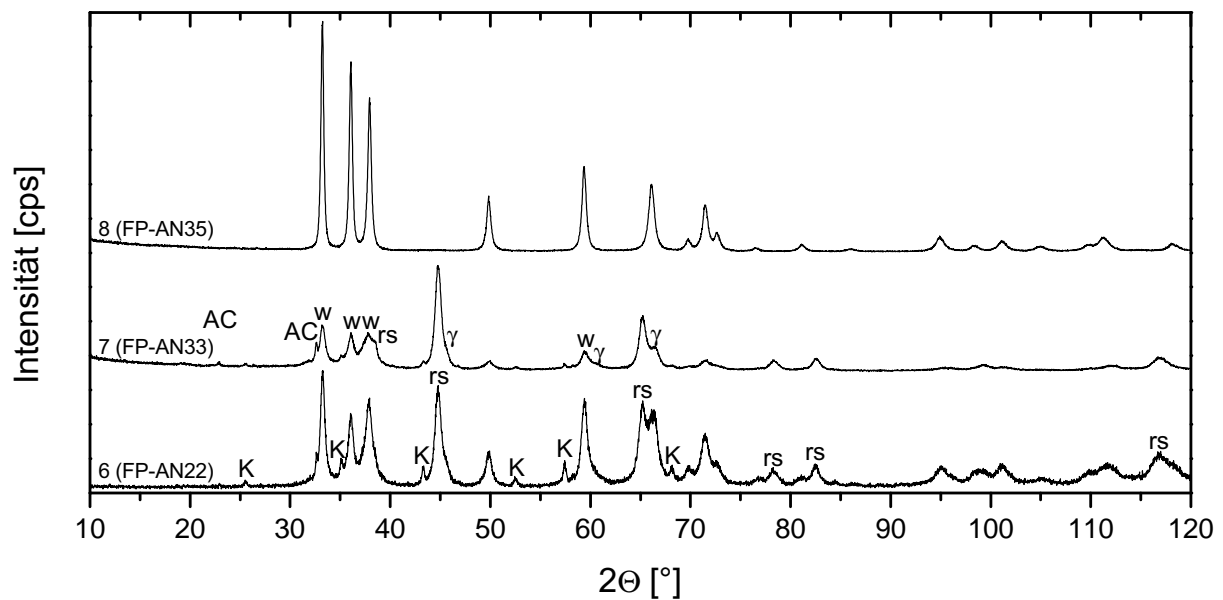
Mit Röntgenbeugungsanalyse konnten bei allen AlN-Ausgangspulvern (außer Pulver PC4) keine weiteren kristallinen Phasen neben wurtzitischem Aluminiumnitrid festgestellt werden (siehe Abbildung 4.3). Für das Pulver PC4 wurde röntgenographisch ein Aluminiumgehalt von 1,1 Ma% bestimmt. Bei den Proben ILT1 und ILT2 sind in den Diffraktogrammen im  $2\theta$ -Bereich von 10 bis  $30^\circ$  breite Erhebungen ersichtlich, welche vermutlich auf nicht kristalline Phasen zurück zu führen sind.

Die Röntgendiffraktogramme einiger Schock-synthetisierten Proben aus dem nanokristallinen Ausgangspulver PC2 (FP-AN22 und FP-AN33) und dem submikro-AlN HC (FP-AN35) sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Phasenanalyse zeigt für die geschockten Proben aus den nanokristallinen AlN-Pulvern PC1-PC3, ILT1 und ILT2 eine Mischung aus rs-AlN, w-AlN, Korund und  $\gamma$ -AlON mit unterschiedlichen Anteilen, welche in Tabelle 4.3 zusammengestellt sind. Einige Proben der Nanopulver enthalten weiterhin  $<1$  Ma%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bei den Proben FP-AN10, AN11, AN30, AN40 und AN42 wurde zusätzlich der AlN-Polytypoid 27R (vgl. Abschnitt 2.2, S. 14) gefunden. Für die Schock-synthetisierten Proben aus dem submikrokristallinen AlN konnten neben w-AlN keine weiteren kristallinen Phasen nachgewiesen werden. Ebenso entspricht auch der Phasengehalt der Proben aus dem Nanopulver PC4 dem des Ausgangspulver vor der Synthese, lediglich der Gehalt an freiem Aluminium ist mit 0,5 Ma% geringfügig verringert. Die Hochdruckmodifikation rs-AlN konnte in keiner der geschockten Proben aus den Pulvern PC4 und HC nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der amorphen Anteile wurde die Probe FP-AN20 mit 10 Ma% ZnO gemischt. Es wurde mit XRD ein Zinkoxidgehalt von 11,2 Ma% bestimmt, woraus sich ein amorpher Anteil



(a) Ausgangsmaterialien



(b) Schock-behandelte Proben

**Abb. 4.3:** Röntgendiffraktogramme ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) von (a) AlN-Ausgangspulvern: (1) Fa. Plasmachem 20 nm (PC2), (2) Fa. IoLiTec 40-50 nm (ILT1), (3) Fa. IoLiTec <50 nm (ILT2), (4) Plasmachem 25-50 nm (PC4) und (5) Fa. H.C. Starck/ ABCR 0,8-1,8  $\mu\text{m}$  (HC) und (b) geschockten AlN-Pulvern: (6) FP-AN22, (7) FP-AN33 und (8) FP-AN35. w: w-AlN, rs: rs-AlN, K: Korund,  $\gamma$ :  $\gamma$ -AlON, AC: Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), Al: elementares Aluminium, \*: Al-Reflexe von Messkivette aufgrund des Durchstrahlens der Probe (PC2 und ILT2).



**Tab. 4.3:** Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse von geschocktem AlN in Gewichtsprozent.

Probe	w-AlN	rs-AlN	Korund	$\gamma$ -AlON	AlON-27R	NH <sub>4</sub> Cl
FP-AN10	43,2	7,6	0,0	20,1	28,3	0,7
FP-AN11	29,8	2,9	0,0	13,1	54,2	0,0
FP-AN12	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FP-AN19	62,5	14,1	1,1	21,8	0,0	0,6
FP-AN20	72,8	14,6	12,1	0,0	0,0	0,5
FP-AN21	57,0	21,1	7,9	13,4	0,0	0,6
FP-AN22	54,5	26,0	5,8	13,4	0,0	0,3
FP-AN23	58,6	19,6	1,8	19,4	0,0	0,7
FP-AN28	56,8	21,7	5,7	15,0	0,0	0,9
FP-AN30	34,0	8,4	0,0	14,5	43,0	0,0
FP-AN31	51,9	28,8	2,1	16,5	0,0	0,7
FP-AN32	41,3	41,5	3,1	13,8	0,0	0,3
FP-AN33	32,8	48,6	2,9	14,9	0,0	0,8
FP-AN34	31,3	11,7	32,1	24,8	0,0	0,0
FP-AN35	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FP-AN36	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FP-AN37	93,4	0,0	0,0	6,6	0,0	0,0
FP-AN38	74,4	17,6	8,1	0,0	0,0	0,0
FP-AN39 <sup>a</sup>	46,0	39,0	3,3	11,7	0,0	0,0
FP-AN40	48,9	17,7	0,0	18,1	14,7	0,6
FP-AN41 <sup>a</sup>	45,4	40,7	0,4	13,5	0,0	0,0
FP-AN42	50,4	14,1	1,0	18,6	15,4	0,5
FP-AN43	60,9	18,1	1,8	18,9	0,0	0,4
FP-AN44	60,2	19,9	6,1	13,2	0,0	0,7
FP-AN45	18,5	18,5	50,0	9,9	0,0	3,1
FP-AN52 <sup>b</sup>	99,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FP-AN53 <sup>b</sup>	99,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FP-AN54 <sup>b</sup>	99,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FP-AN55 <sup>c</sup>	99,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FP-AN56 <sup>c</sup>	99,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

<sup>a</sup> Phasenzusammensetzung aus Differenz zu Verunreinigungen aus Experimentierumfeld durch Aufreißen des Probencontainers berechnet

<sup>b</sup> weitere Phase: Aluminium

<sup>c</sup> weitere Phase: Eisen (Reste vom Container) bzw. Aluminium

**Tab. 4.4:** Bestimmung des amorphen Anteils von Schock-behandelten AlN-Pulver (FP-AN20) mit Zinkoxid-Standard.

Phase	Anteil [Ma%]	
	FP-AN20	FP-AN20+amorph
w-AlN	72,8(2)	64,1(4)
rs-AlN	14,6(2)	13,2(2)
Korund	12,1(3)	10,9(2)
NH <sub>4</sub> Cl	0,5(1)	0
amorph	n. best.	11,8(5)

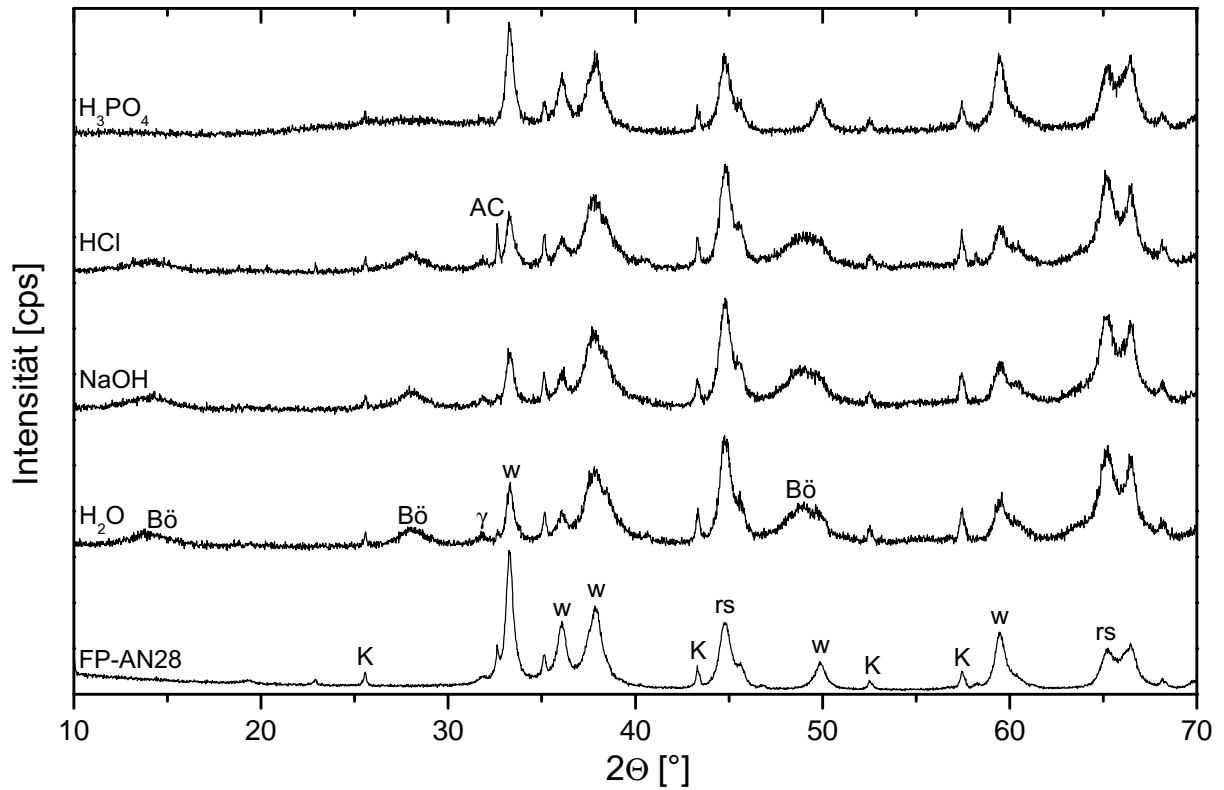
**Tab. 4.5:** Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse nach dynamisch-thermischer Behandlung mit 10 K/min ohne Haltezeit in Gewichtsprozent.

Probe	Atmosphäre	Temperatur [°C]	w-AlN	rs-AlN	Korund	$\gamma$ -AlON
HC	Luft	1200	12,1	0,0	87,9	0,0
PC2	Luft	1200	0,0	0,0	100,0	0,0
FP-AN22		25	54,5	26,0	5,8	13,4
FP-AN22	Luft	450	52,9	23,0	6,0	18,1
FP-AN22	Luft	650	52,7	22,5	6,2	18,5
FP-AN22	Luft	900	39,0	20,3	9,6	31,1
FP-AN22	Luft	1200	0,0	0,0	100,0	0,0
HC	Argon	1300	100,0	0,0	0,0	0,0
PC2		25	100,0	0,0	0,0	0,0
PC2	Argon	200	100,0	0,0	0,0	0,0
PC2	Argon	400	100,0	0,0	0,0	0,0
PC2	Argon	1300	78,3	0,0	0,0	21,7
FP-AN22		25	54,5	26,0	5,8	13,4
FP-AN22	Argon	1100	50,7	22,4	6,3	20,5
FP-AN22	Argon	1200	53,0	21,4	7,2	18,3
FP-AN22	Argon	1300	56,7	12,5	9,8	21,1
HC	Vakuum	1300	100,0	0,0	0,0	0,0
PC <sup>1</sup>	Vakuum	1300	79,1	0,0	0,0	20,9
PC <sup>2</sup>	Vakuum	1300	71,4	0,0	0,0	28,6
FP-AN22		25	54,5	26,0	5,8	13,4
FP-AN22	Vakuum	700	53,0	21,8	6,1	19,2
FP-AN22	Vakuum	950	52,6	22,2	6,1	19,1
FP-AN22	Vakuum	1100	53,1	22,3	6,2	18,4
FP-AN22	Vakuum	1150	53,6	21,5	6,2	18,7
FP-AN22	Vakuum	1200	55,6	18,8	6,4	19,1
FP-AN22	Vakuum	1300	63,5	8,0	9,9	18,7

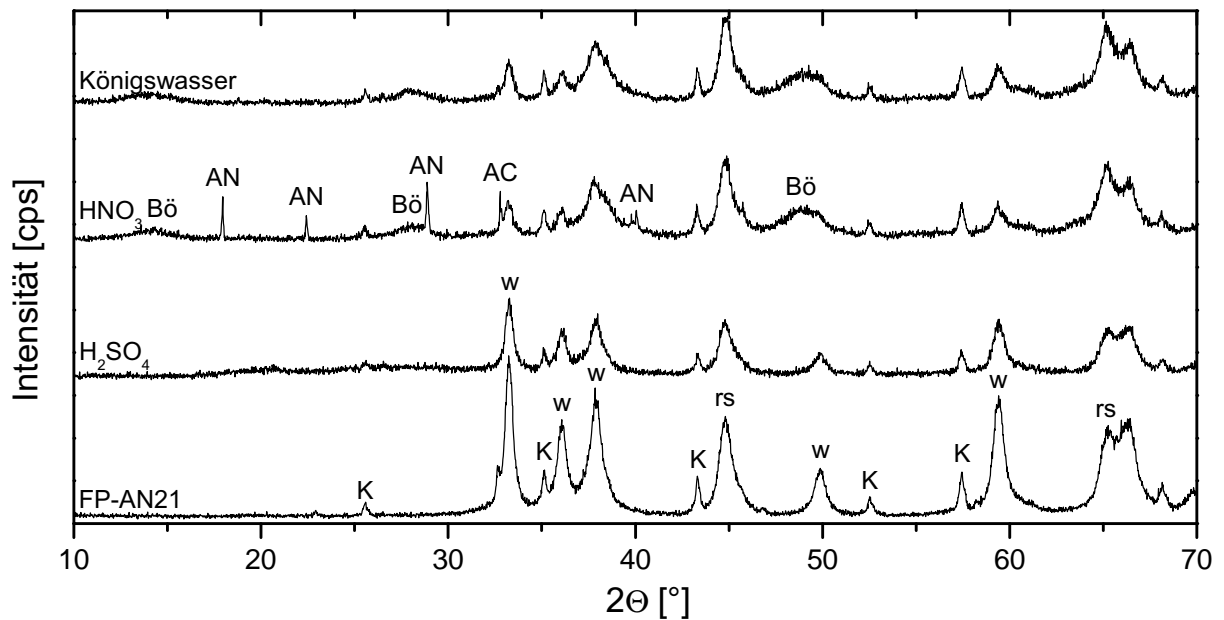
<sup>1</sup> neue Messung, siehe Abschnitt 4.9.3.1,  $\Delta m = -7,3\%$ <sup>2</sup> alte Messung,  $\Delta m = -6,6\%$ **Tab. 4.6:** Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse nach Löslichkeitsversuchen für 1 h in Gewichtsprozent.

	w-AlN	rs-AlN	Korund	$\gamma$ -AlON	Böhmit	Bayerit	Andere
FP-AN28 (vorher)	56,8	21,7	5,7	15,0	0,0	0,0	0,9 <sup>Cl</sup>
H <sub>2</sub> O	18,2	18,3	4,2	11,4	47,4	0,5	0,1 <sup>Cl</sup>
NaOH 20 %	17,5	17,6	4,5	11,6	48,8	0,0	0,1 <sup>Cl</sup>
HCl 1molar	18,3	18,6	4,5	12,4	44,7	0,9	0,6 <sup>Cl</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> >85 %	45,4	21,5	5,8	15,5	11,8	0,0	-
FP-AN21 (vorher)	57,0	21,1	7,9	13,4	0,0	0,0	0,6 <sup>Cl</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.	47,8	22,2	8,2	15,6	0,0	0,0	6,3 <sup>SO<sub>4</sub></sup>
HNO <sub>3</sub> konz.	14,3	17,6	5,9	12,7	47,1	0,0	2,5 <sup>NO<sub>3</sub></sup>
Königswasser	15,5	17,9	5,8	11,9	48,5	0,3	0,1 <sup>Cl</sup>

<sup>Cl</sup> NH<sub>4</sub>Cl<sup>NO<sub>3</sub></sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub><sup>SO<sub>4</sub></sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



(a) FP-AN28 und behandelte Proben



(b) FP-AN21 und behandelte Proben

**Abb. 4.4:** Röntgendiffraktogramme von Proben Schock-behandelten Proben vor und nach Löslichkeitsversuchen (1 h) in (a) Wasser, Natronlauge, Salzsäure und Phosphorsäure und (b) in Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser. w: w-AlN, rs: rs-AlN, K: Korund,  $\gamma$ :  $\gamma$ -AlON, Bö: Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH)), AC: Ammoniumchlorid ( $NH_4Cl$ ) und AN: Ammoniumnitrat ( $NH_4NO_3$ ).

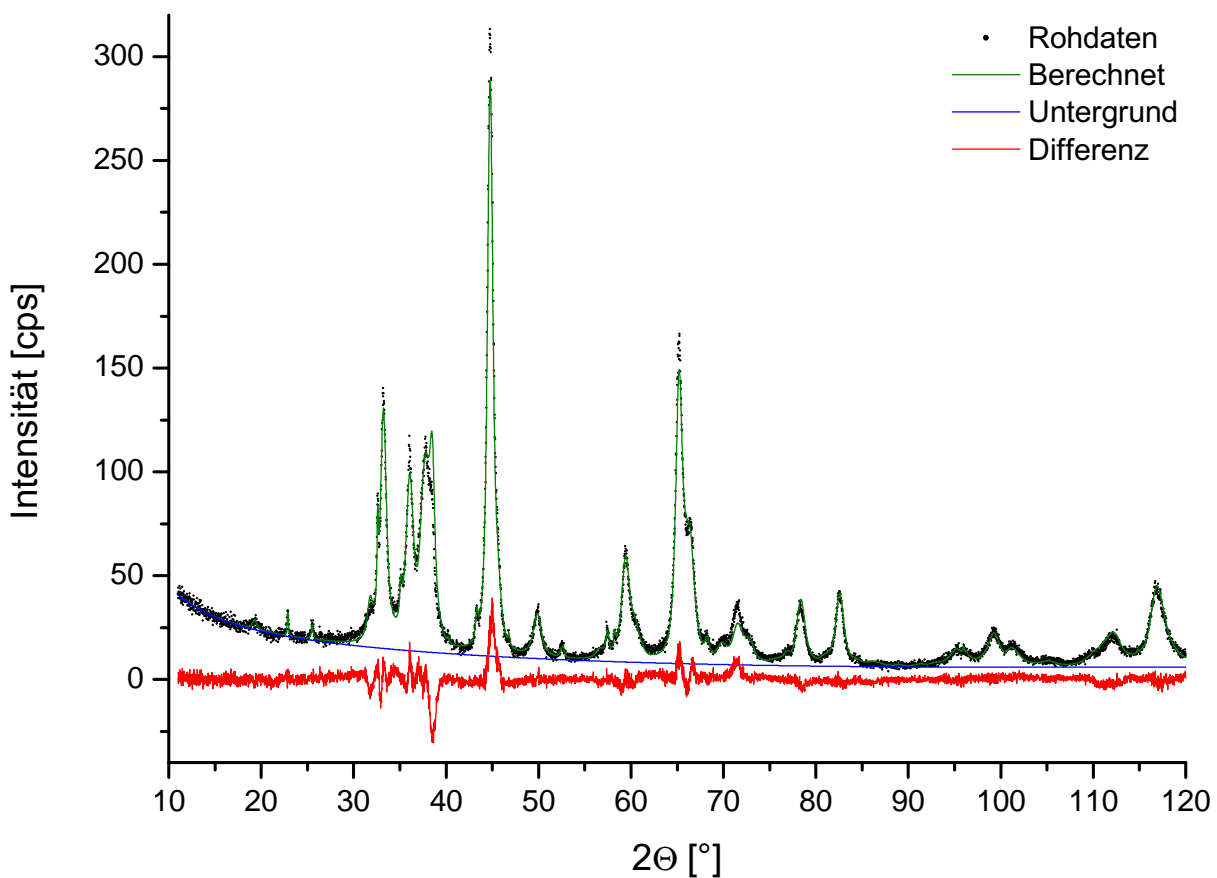
von  $10,6 \pm 0,5\%$  in der Mischung bzw.  $11,8 \pm 0,5\%$  in der eigentlichen Probe berechnet (siehe Tabelle 4.4).

Die Ergebnisse der Phasenanalyse nach der thermischen Behandlung der Pulver PC, HC und FP-AN22 in verschiedenen Atmosphären (siehe Abschnitt 4.9) sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Die Röntgendiffraktogramme nach 1 h Löslichkeitsversuchen (siehe Abschnitt 4.10) sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Ergebnisse der Phasenanalyse (1 h) sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt.

## 4.4 Röntgenbeugungs-Profilanalyse

### 4.4.1 Rietveld-Verfeinerung

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind für einige Proben in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Das berechnete Diffraktogramm ist für die Probe FP-AN33 in Abbildung 4.5 dargestellt.



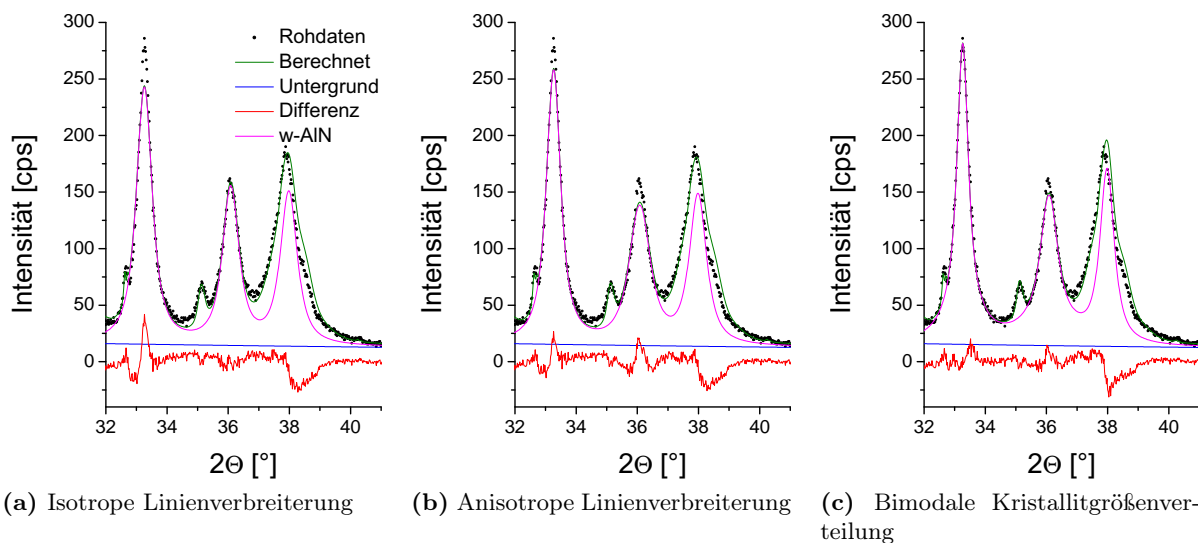
**Abb. 4.5:** Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm (grün) für Probe FP-AN33 mit Untergrundfunktion (blau) und Differenzkurve (rot).

Es ist festzustellen, dass insbesondere die AlN-Nanopulver (PC2, ILT1 und ILT2) so feindispers sind, dass es zu einem Aufwölben der Proben in der Messküvette kommt. Aufgrund dieses Präparathöhenfehler ist eine  $2\theta$ -Verschiebung zu beobachten. Diese kann über den Parameter EPS2 erfolgreich korrigiert werden. Für das nanokristalline AlN-Pulver (PC2) ergibt sich z.B. ein EPS2 von  $0,000404$  rad, was einer  $2\theta$ -Abweichung von  $0,046^\circ$  bzw. einem Höhenfehler von ungefähr  $100\ \mu\text{m}$  entspricht. Die Diffraktogramme der Proben ILT1 und ILT2 zeigen einen großen Untergrund, insbesondere bis zu einem  $2\theta$ -Wert von  $30^\circ$ , was auf einen amorphen Anteil hinweist. Um die Aufwölbung besser beschreiben zu können wird das Untergrundpolynom auf den Wert  $RU=8$  erhöht. Die starke Asymmetrie der w-AlN Reflexe kann mit einer anisotropen

**Tab. 4.7:** Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für verschiedene Proben in Reflektionsgeometrie mit unterschiedlichen Probenträgern. Die Standardabweichungen  $\sigma$  der verfeinerten Parameter sind in Klammern angegeben. Als Qualitätskriterien sind der Goodnes of Fit (*GOF*) und  $1 - \rho$  angegeben.

Probe	Phase	Anteil [Ma%]	Gitterparameter [Å]		Kristallitgröße <i>d</i> [nm]			Gitterverzerrung $\epsilon$ [%]			<i>GOF</i>	$1 - \rho$ [%]
			<i>a</i>	<i>c</i>	(100)	(010)	(001)	(100)	(010)	(001)		
<b>Aluminiumküvette (Standardmessung)</b>												
PC2	w-AlN	100,0(1)	3,111(1)	4,979(1)	21,6(3)	21,6(3)	20,2(6)	0,29(1)	0,29(1)	0,52(2)	1,9	1,4
ILT1	w-AlN	100,0(1)	3,114(1)	4,984(1)	21,7(4)	21,7(4)	23,9(11)	0,28(2)	0,28(2)	0,67(2)	1,7	2,5
ILT2	w-AlN	100,0(1)	3,115(1)	4,988(1)	16,5(3)	16,5(3)	21,5(12)	0,37(2)	0,37(2)	0,84(3)	1,7	2,9
PC4	w-AlN	98,9(1)	3,113(1)	4,982(1)	48,2(4)	48,2(4)	49,2(8)	0,06(1)	0,06(1)	0,12(1)	1,9	0,9
HC	w-AlN	100,0(1)	3,111(1)	4,980(1)	53,5(10)	53,5(10)	62,1(19)	0,20(1)	0,20(1)	0,17(1)	3,5	1,5
FP-AN22	w-AlN	54,5(3)	3,109(1)	4,976(1)	17,7(3)	17,7(3)	17,2(9)	0,30(2)	0,30(2)	0,86(3)	2,5	1,6
	rs-AlN	26,0(2)	4,045(1)		14,4(3)	14,4(3)	14,4(3)	0,27(2)	0,27(2)	0,27(2)		
	Korund	5,8(2)	4,761(1)	13,009(2)	81(17)	81(17)	81(17)	0,24(4)	0,24(4)	0,24(4)		
	$\gamma$ -AlON	13,4(3)	7,951(1)		24,1(36)	24,1(36)	24,1(36)	0,92(7)	0,92(7)	0,92(7)		
FP-AN33	w-AlN	32,8(3)	3,109(1)	4,973(1)	13,1(4)	13,1(4)	9,8(3)	0,51(3)	0,51(3)	0,51(3)	2,8	1,9
	rs-AlN	48,6(3)	4,044(1)		15,3(2)	15,3(2)	15,3(2)	0,32(2)	0,32(2)	0,32(2)		
	Korund	2,9(2)	4,760(1)	13,004(5)	58(19)	58(19)	58(19)	0,21(8)	0,21(8)	0,21(8)		
	$\gamma$ -AlON	14,9(4)	7,951(1)		22,2(30)	22,2(30)	22,2(30)	0,87(7)	0,87(7)	0,87(7)		
<b>Siliziumträger (Schmierpräparat)</b>												
PC2	w-AlN	100,0(1)	3,110(1)	4,978(1)	29,7(10)	29,7(10)	28,4(20)	0,46(2)	0,46(2)	0,73(3)	1,8	4,2
ILT1	w-AlN	100,0(1)	3,110(1)	4,980(1)	41,3(24)	41,3(24)		0,48(2)	0,48(2)	0,99(2)	1,8	6,9
ILT2	w-AlN	100,0(1)	3,111(1)	4,981(1)	23,0(10)	23,0(10)	29,3(37)	0,44(3)	0,44(3)	0,90(5)	1,9	7,7
PC4	w-AlN	98,2(1)	3,112(1)	4,980(1)	100,0(51)	100,0(51)	74,1(39)	0,23(1)	0,23(1)	0,12(2)	3,1	4,4
HC	w-AlN	100,0(1)	3,110(1)	4,978(1)	161(14)	161(14)	161(14)	0,37(1)	0,37(1)	0,27(1)	4,2	5,6
FP-AN22	w-AlN	52,3(5)	3,107(1)	4,977(1)	29,8(19)	29,8(19)	23,3(33)	0,65(3)	0,65(3)	1,04(8)	1,5	4,7
	rs-AlN	23,7(4)	4,045(1)		60(19)	60(19)	60(19)	0,97(5)	0,97(5)	0,97(5)		
	Korund	6,0(3)	4,759(1)	13,005(4)				0,38(3)	0,38(3)	0,38(3)		
	$\gamma$ -AlON	18,0(6)	7,953(3)					1,69(6)	1,69(6)	1,69(6)		
FP-AN33	w-AlN	34,8(5)	3,109(1)	4,976(1)	18,0(13)	18,0(13)	12,4(7)	0,85(6)	0,85(6)	0,85(6)	1,6	5,2
	rs-AlN	44,5(4)	4,045(1)		57(11)	57(11)	57(11)	0,92(3)	0,92(3)	0,92(3)		
	Korund	3,1(3)	4,755(3)	13,023(12)				0,50(6)	0,50(6)	0,50(6)		
	$\gamma$ -AlON	17,4(6)	7,949(2)					1,44(6)	1,44(6)	1,44(6)		

Linienverbreiterung beschrieben werden (vgl. Abbildung 4.6a und 4.6b). Die Modellierung der Diffraktogramme ergibt jedoch, dass auch mit einer anisotropen Linienverbreiterung die Profilformen (w-AlN und rs-AlN) nur ungenügend angepasst werden können. Während die Spitzen der Reflexe relativ eng zulaufen, zeigen die unteren Bereiche große Verbreiterungen. Nach der für das nanokristalline w-AlN (PC2) errechneten Kristallitgröße bestehen diese aus lediglich  $\sim 100\,000$  Elementarzellen ( $N_{EZ} = \frac{4\pi abc}{3V_{EZ}}$  mit a,b,c Radius des Kristallit), wovon ungefähr 5% der Atome direkt an der Oberfläche der Teilchen sitzen<sup>1</sup>. Es wird vermutet, dass nur die Kerne der Nanokristallite nahezu spannungsfrei sind, während an der Oberfläche bzw. dem äußeren Bereich der Partikel große Gitterspannungen auftreten („Core-Shell-Modell“). Aufgrund des relativ hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses haben diese Oberflächeneffekte einen großen Einfluss. Bei der Simulation mit einer bimodalen Korngrößen/ Mikrospannungs-Verteilung (siehe Abbildung 4.6) kann tatsächlich eine bessere Anpassung (FP-AN22:  $1 - \rho = 1,4$ ) der Messkurve erreicht werden (siehe Abbildung 4.6c). Für das rs-AlN führt die bimodale Beschreibung der Kristallite zu keiner signifikanten Verbesserung der Anpassung. Da die Modelle zur Beschreibung der Beugungsprofile von Nanoteilchen die Profilform nur unzureichend nachbilden kann, wird sich aus diesem Grund in der vorliegenden Arbeit auf das oben beschriebene Realstrukturmodell (anisotrope Linienverbreiterung) beschränkt, um zumindest vergleichbare quantitative Analysen zu erlauben. Da die Proben eine stark nicht-ideale Realstruktur besitzen, wäre eine bessere Anpassung nicht nur von akademischen Interesse, sondern auch für eine exakte Beschreibung und dem Verständnis dieser Realstruktur notwendig.

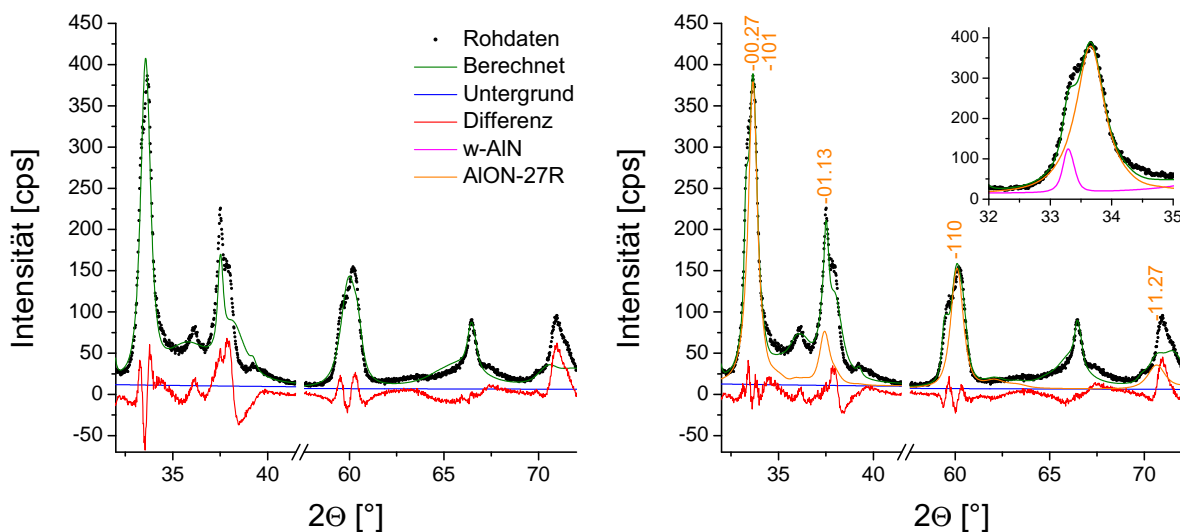


**Abb. 4.6:** Rietveld-Anpassung mit verschiedenen Strukturmodellen für w-AlN (Probe FP-AN22). (a) Isotrope Linienverbreiterung aufgrund von Kristallitgrößeneffekte und Mikroverzerrung ( $1 - \rho = 1,8$ ), (b) Standard Strukturmodell mit anisotroper Linienverbreiterung ( $1 - \rho = 1,6$ ), welches für die quantitative Analyse verwendet wurde (Beschreibung im Text), (c) Bimodales Kristallitgrößenmodell („Core-Shell-Modell“) mit anisotroper Linienverbreiterung zur Realstruktur-Simulation von w-AlN Nanokristalliten ( $1 - \rho = 1,4$ ).

Bei den Proben FP-AN10, FP-AN11 und FP-AN30 wurden Doppelpeaks für den (100) und (110)-Reflex von w-AlN beobachtet, die ein Hinweis auf die polytype Struktur 27R sind. Mit dem vereinfachten Strukturmodell (siehe Abschnitt 3.3.3, S. 31) kann eine Näherung des Phasengehalts errechnet werden. Die Reflexpositionen können mit dem Modell gut beschrieben werden, wobei der (1127)-Reflex um ca.  $0,5^\circ$  verschoben ist (siehe Abbildung 4.7).

Aufgrund der sehr breiten Beugungsreflexe und der daraus resultierenden mehrfachen Reflex-

<sup>1</sup> $P_S = 4N^{-1/3}$ [168],  $P_S$  Anteil der Oberflächenatome



(a) Verfeinerung ohne 27R Polytypoid

(b) Verfeinerung mit 27R Polytypoid

**Abb. 4.7:** Rietveld-Verfeinerung von Probe FP-AN11 (a) Anpassung ohne 27R Polytypoid ( $1 - \rho = 7,1$ ) und (b) Anpassung mit 27R Polytypoid ( $1 - \rho = 3,5$ ). Der vergrößerte Bereich zeigt die Überlagerung des (100)-Reflexes von w-AlN mit dem (0027)- und (101)-Reflex der 27R-Phase.

Überlagerung für  $\gamma$ -AlON, ist für einige Proben kein einziger Peak dieser Phase einzeln im Diffraktogramm erkennbar. Die Fehler für die Quantifizierung und besonders der Realstrukturbestimmung sind dementsprechend hoch und liefern keine verlässlichen Aussagen. Das Sauerstoff-Stickstoffverhältnis der  $\gamma$ -AlON-Phase lässt sich durch die Veränderung der Gitterkonstante berechnen (vgl. Abschnitt 2.2, S. 14). Je nach verwendeter Abhängigkeit können AlN-Anteile im  $\gamma$ -AlON in den geschockten Proben von 21–33 % ( $26,8 \pm 2,9$ , nach Sakai) bis 30–41 % ( $35,3 \pm 2,4$ , nach McCauley & Corbin) berechnet werden. Es konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen den Schockparametern (Druck, Temperatur, etc.) und dem AlN-Anteil der  $\gamma$ -AlON-Phase gefunden werden. Da der Anteil von Korund für die meisten Proben  $<5 \text{ Ma}\%$  liegt und sich somit ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis ergibt, folgen daraus ebenso größere Fehler bei der Strukturverfeinerung. Die errechneten Werte für diese Phase ist daher nur mit Vorsicht zu interpretieren und lediglich zur Vervollständigung hier aufgeführt.

Zum Vergleich wurden für einige Proben Messungen von Schmierpräparaten auf Silizium-Einkristallträgern (siehe Tabelle 4.7) durchgeführt. Bei der Messung von dünnen Proben wird die Qualität des Linienprofils verbessert, jedoch ergeben sich stark abweichende Intensitätsverhältnisse. Die Gesamtintensität verringert sich dabei unter Berücksichtigung des Intensitätsverlusts der Röntgenröhre aufgrund von Alterung (Faktor  $\sim 1,4$  in 14 Monaten) ungefähr um den Faktor 2,5. Damit verschlechtert sich das Signal:Rausch-Verhältnis stark und es können kaum mehr als 500 Impulse für die stärksten Intensitäten detektiert werden. Tatsächlich verbessern sich die *GOF*-Werte gegenüber den Messungen in Aluminiumküvette deutlich, was auf eine scheinbare Verbesserung der Anpassung hindeutet. Da es sich bei dem *GOF* jedoch um ein rein mathematisches Kriterium handelt, kann keine angemessene Aussage zur Güte der Anpassung der Kristallstrukturen getroffen werden. Die  $1 - \rho$ -Werte hingegen verschlechtern sich bei allen Messungen als Schmierpräparat immens. Das Realstrukturmodell stößt für alle Phasen an seine Grenzen, sodass Reflexverbreiterungen durch Gitterspannungen zu hoch und Reflexverbreiterungen durch Kristallitgrößeneffekte zu niedrig (größere Kristallitgröße) gewichtet werden.

#### 4.4.2 Grenzen der Profilanalyse

Der Massenschwächungskoeffizient  $\frac{\mu}{\rho}$  von Aluminiumnitrid für Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung (8,06 keV), berechnet durch Summieren der Masseanteile  $w_i$  nach Gleichung 4.1 mit Daten des NIST<sup>2</sup> [169], beträgt 35,7 cm<sup>2</sup>/g.

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (4.1)$$

Daraus ergibt sich ein linearer Absorptionskoeffizient  $\mu = \frac{\mu}{\rho} \cdot \rho$  von 116,4 cm<sup>-1</sup> für einen kompakten AlN-Körper ( $\rho = 3,26$  g/cm<sup>3</sup>). Eine Abschätzung der Pulverdichten beim Präparieren in die Küvetten für die Röntgenbeugungsanalyse ergeben insbesondere für die nanokristallinen AlN-Pulver wesentlich geringere Pulverdichten. Die daraus folgenden effektiven linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{\text{eff}}$  sind daher, im Vergleich zu einem kompakten Körper, sehr klein (siehe Tabelle 4.8). Die Schock-synthetisierten Pulver sind im Vergleich zu den Ausgangspulvern weniger feindispers und aufgrund der höheren Dichte der Hochdruckphase rs-AlN weisen sie größere effektive lineare Absorptionskoeffizienten auf.

**Tab. 4.8:** Effektive lineare Absorptionskoeffizienten und Dichten von AlN-Pulvern für XRD-Messung in Aluminiumküvetten (Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung).

Probe	Pulverdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Küvettentiefe [mm]	$\frac{\mu}{\rho}$ [cm <sup>2</sup> /g]	$\mu_{\text{eff}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
PC2	0,5	0,2	35,7	19,6
ILT1	0,2	2,9	35,7	6,0
ILT2	0,1	2,9	35,7	4,8
HC	0,8	2,9	35,7	27,5
AN22	1,4	0,9	35,4	48,1
AN33	1,6	0,2	35,6	55,1

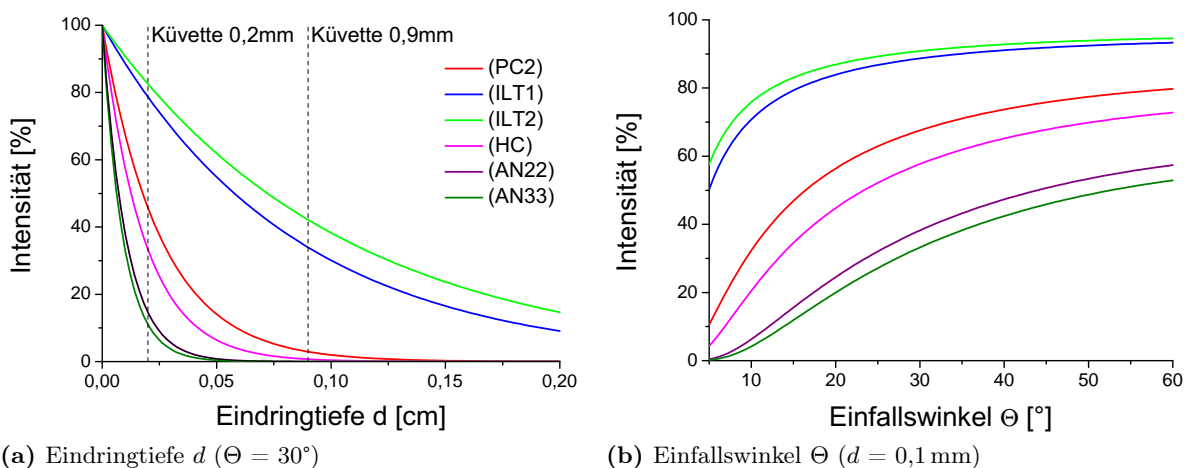
Für die Bragg-Brentano-Geometrie ergibt sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz die Intensität  $I$  des gebeugten Röntgenstrahls unter dem Einfallswinkel  $\Theta$  und der Eindringtiefe  $z$  nach:

$$I = I_0 e^{-\mu \frac{z}{\sin(\Theta)}} \quad (4.2)$$

In Abbildung 4.8 ist das Absorptionsverhalten der verschiedenen Pulver in Abhängigkeit von der Eindringtiefe und des Beugungswinkels dargestellt. Die Absorption der nano-AlN-Pulver ist unter einem Einfallswinkel von 30° (Abbildung 4.8a) so gering, dass es bei der flachsten Küvette (0,2 mm) zum Durchstrahlen der Probe mit hoher Intensität kommt. Für die beiden Pulver von Io-LiTec (ILT1 und ILT2) können selbst bei der mittleren Küvettentiefe (0,9 mm) noch signifikante Intensitäten von der Probenunterseite detektiert werden. Die Diffraktogramme der nano-AlN-Pulver (PC1-3, ILT1, ILT2), welche mit flachen (0,2 mm) und mitteltiefen (0,9 mm) Küvetten aufgenommen wurden, zeigen das beschriebene Durchstrahlen der Probe und das Auftreten der auf der 2 $\Theta$ -Achse verschobenen Aluminiumreflexe der Küvette aufgrund von einer Abweichung vom Fokussierungskreis (siehe Abbildung 4.9). Der intensivste (1 1 1)-Reflex des Aluminium wird durch den (1 0 1)-Reflex des w-AlN, und die (2 2 2), (4 0 0) und (3 3 1)-Reflexe des Aluminium durch die (2 0 2), (2 1 0) und (1 0 5)-Reflexe des w-AlN überlagert. Die Absorption der Schock-synthetisierten Proben und des submikro-AlN-Pulver (HC) ist hingegen ausreichend groß genug, sodass es selbst bei der geringsten Küvettentiefe zu keinem messbaren Durchstrahlen kommt. Die

<sup>2</sup>National Institute of Standards and Technology (US-amerikanisches Messnormen-Labor)



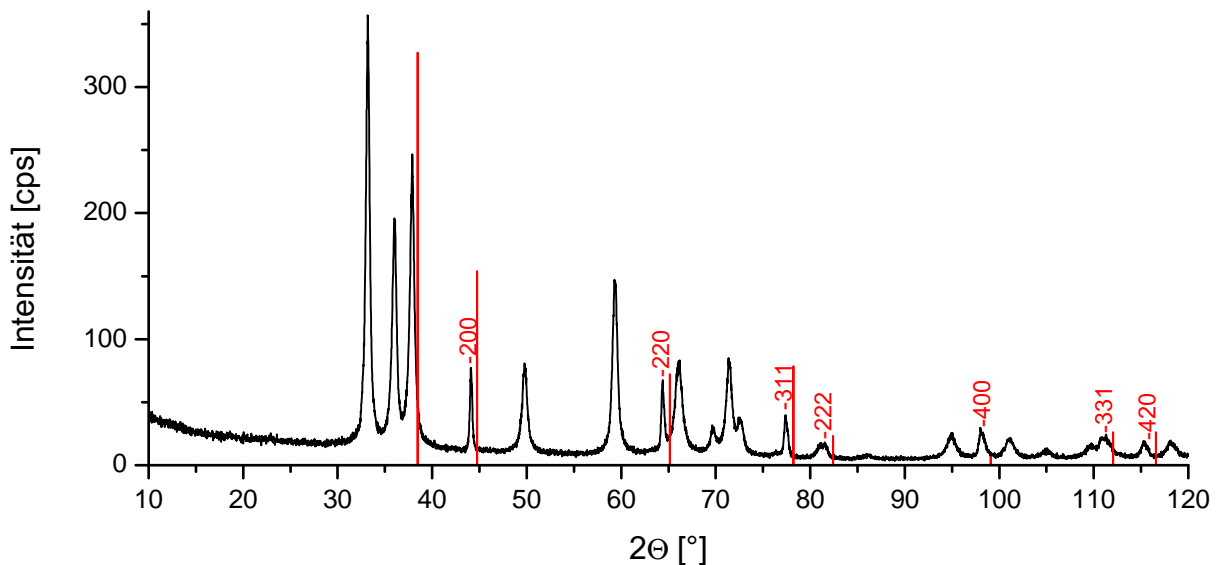


(a) Eindringtiefe  $d$  ( $\Theta = 30^\circ$ ) (b) Einfallswinkel  $\Theta$  ( $d = 0,1$  mm)

**Abb. 4.8:** Absorptionsverhalten von AlN-Pulvern bei Cu- $K_\alpha$ -Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie ( $2\Theta = 10$  bis  $120^\circ$ ) (a) in Abhängigkeit von der Eindringtiefe  $d$  für  $\Theta = 30^\circ$  und (b) in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\Theta$  für eine konstante Eindringtiefe  $d = 0,1$  mm.

Abhängigkeit der Absorption vom Einfallswinkel  $\Theta$  (Abbildung 4.8b) stellt dar, dass im Bereich der stärksten w-AlN-Reflexe ( $\Theta = 15$  bis  $37^\circ$ ) die Intensität der Beugungsreflexe der nano-AlN-Pulver aus 0,1 mm Tiefe noch 47 bis 93 % betragen. Die Intensität für submikrokristallines AlN ist maximal 63 % und für die geschockten Pulver nur noch 45 %. Typischerweise beträgt die Eindringtiefe für Röntgenstrahlen bei Festkörpern wenige  $\mu\text{m}$ , bei Pulvern entsprechend mehr. Aufgrund der geringen Absorptionsfähigkeit der leichten Elemente Aluminium, Stickstoff und Sauerstoff, sowie den beschriebenen geringen Pulverdichten, ist bei den untersuchten Proben der Anteil an Beugungsinformationen auch aus größerer Tiefe ( $>500 \mu\text{m}$ ) wesentlich größer. Die Beugung an Netzebenen aus größerer Tiefe entspricht einer Abweichung der Probenoberfläche vom Fokussierungskreis, woraus sich eine asymmetrischer Profilform ergibt. Diese Asymmetrieeinflüsse können jedoch mit dem verwendeten Modell nicht angepasst werden. Eine mathematische Beschreibung wird von Ida et al. durch eine Faltung mehrerer Lorentz- und Gauss-Funktionen vorgeschlagen [170].

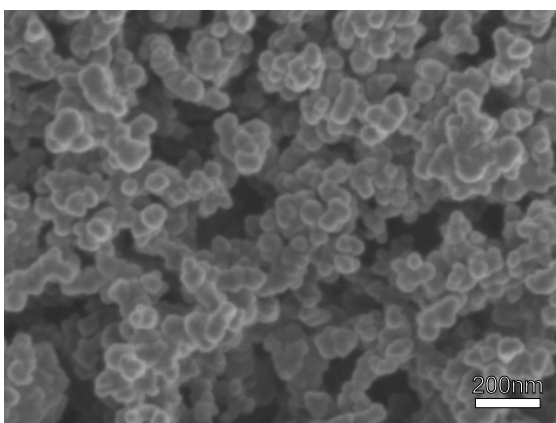
Um Textureinflüsse und vor allem Eindringtiefenfehler (Probentransparenz) zu vermeiden, wäre eine Messung in Transmission mit Parallelstrahlgeometrie (in Glaskapillare) mit Debye-Scherrer-Geometrie nötig. Die Probenrotation erfolgt dabei im rechten Winkel zum Beugungsvektor, sodass mehr Körner zum Beugungsbild beitragen und die Kornstatistik verbessert wird. Es müsste dafür der Schwächungskoeffizient für jede einzelne Probe bekannt sein, damit die Proben mit unterschiedlichen Präparatdicken mit der gleichen effektiven Abschwächung präpariert werden können. Da die exakte Bestimmung des Schwächungskoeffizienten jedoch nicht trivial ist, kann kein direkter Vergleich der Proben erfolgen. Aufgrund der winkelabhängigen Absorptionskorrektur sind nur sehr ungenaue quantitative Ergebnisse zu erhalten. Aufgrund der geringen Absorption des Probenmaterials, ist der Streueinfluss der Kapillare hoch, sodass das Signal-Rausch-Verhältnis weiter signifikant verschlechtert wird. Die geringe Probenmenge führt außerdem zu einer schlechten Kornstatistik. Zudem ist die Rietveld-Verfeinerung für Proben in Transmissiongeometrie wesentlich komplexer und die Überprüfung der Ergebnisse ist mangels geeigneter Referenzproben nicht möglich. Daher wurde auf eine Messung in Transmission verzichtet.



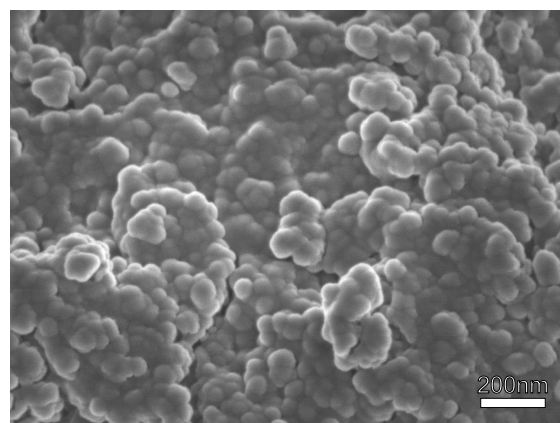
**Abb. 4.9:** Röntgendiffraktogramm von nano-AlN (PC2) mit Durchstrahlen der Probe aufgrund des geringen effektiven Schwächungskoeffizienten. Die im Diffraktogramm detektierten Reflexe des Probenträgers (Aluminiumküvette) sind aufgrund der Abweichung vom Fokussierungskreis gegenüber der erwarteten Positionen (rote Linien) deutlich verschoben.

## 4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (REM) (siehe Abbildung 4.10a) zeigen für das Standard-Nanopulver von Plasmachem (PC3) kugel- bis ellipsenförmige AlN-Partikel mit Korngrößen von 30 bis 70 nm. Da die Probe zur besseren Untersuchung im Elektronenmikroskop mit einer Kohlenstoffschicht bedampft wurde, die ebenfalls einige Nanometer Dicke besitzt, ist die tatsächliche Korngröße etwas kleiner als der beobachtete Durchmesser.



(a) REM PC3



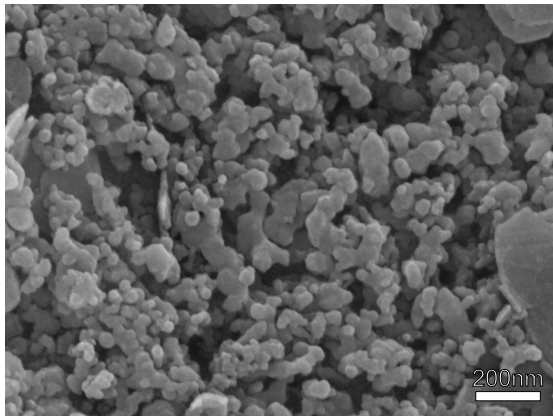
(b) REM FP-AN33

**Abb. 4.10:** REM-Aufnahme von nano-AlN (PC3) und geschockter Probe FP-AN33 mit 49 Ma% rs-AlN.

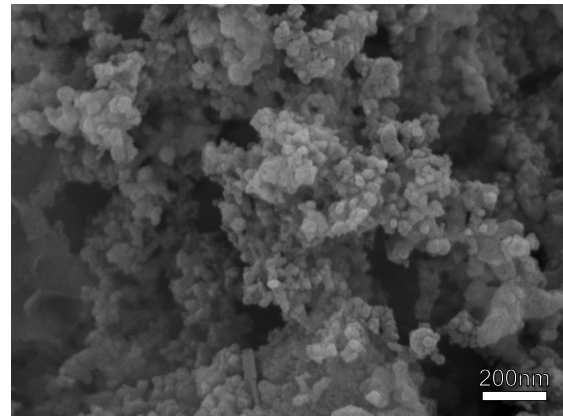
Das Nanopulver ILT1 (Abbildung 4.11a) besteht aus kugelförmigen bis sechseckigen, teils blättchenartigen Aluminiumnitrid-Partikeln mit Korngrößen von 30 bis 50 nm. Das Nanopulver ILT2 (Abbildung 4.11b) weist überwiegend kugelförmige Körner auf, die jedoch stärker agglomeriert sind als im Pulver ILT1, mit einer schmalen Korngrößenverteilung von 30 bis 40 nm. Die Kornform für das Pulver PC4 (Abbildung 4.11c) ist, in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben, sehr unterschiedlich und reicht von kugelförmigen über scharfkantige isometrische Körner bis lang-

prismatisch. Die Korngröße ist 20 bis 300 nm, wobei der Großteil der Partikel in den Bereich von 50 bis 100 nm fällt. Aufgrund der breiten Korngrößenverteilung (bis 300 nm) kann das Pulver PC4 nur begrenzt als Nanopulver ( $d < 100$  nm) bezeichnet werden.

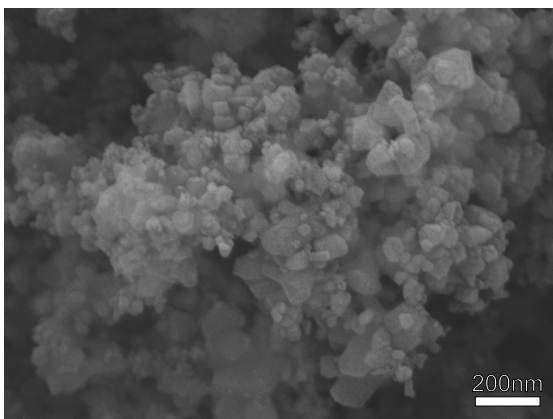
Das Submikropulver HC (Abbildung 4.11d) besteht aus größeren kurzprismatisch, 0,6 bis 2,5  $\mu\text{m}$  großen (vorrangig 0,8 bis 1,7  $\mu\text{m}$ ) scharfkantigen Körnern, sowie einer Vielzahl kleineren blättchenartigen Partikeln. Diese Teilchen sind sehr scharfkantig und sechseckig und bis zu 100 nm klein.



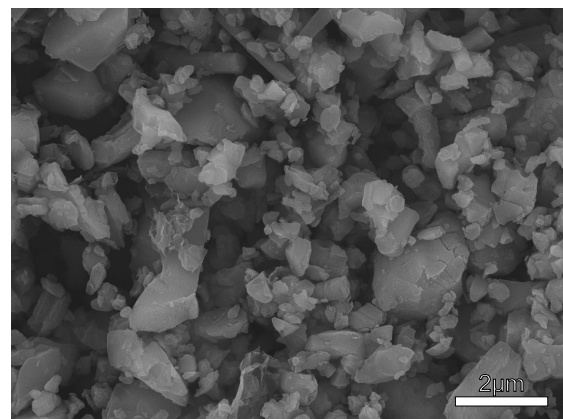
(a) ILT1



(b) ILT2



(c) PC4



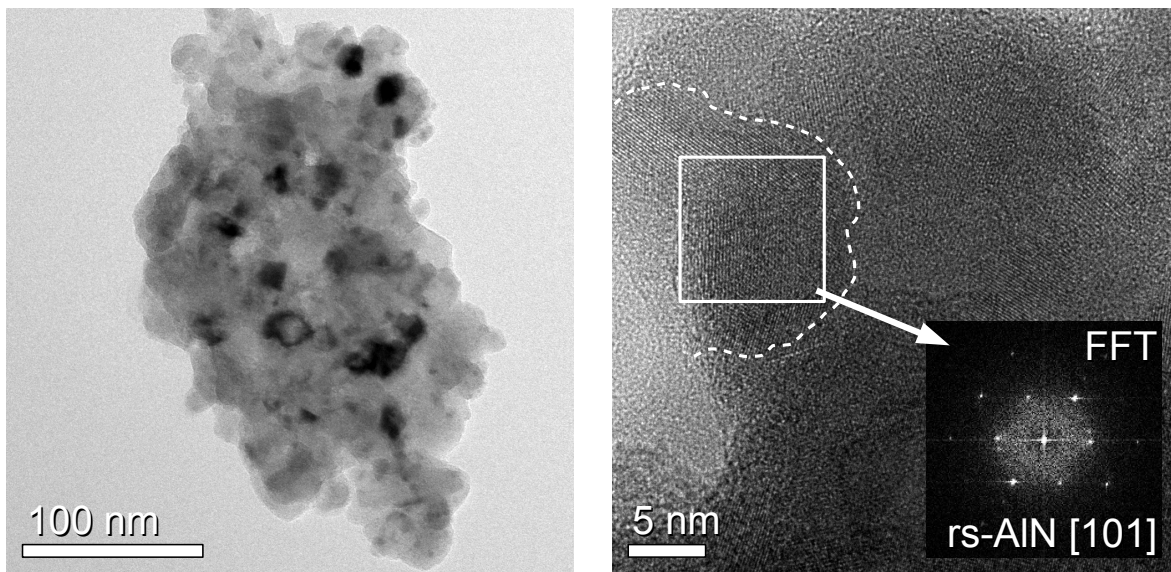
(d) HC

**Abb. 4.11:** REM-Aufnahmen von AlN-Ausgangspulvern. (a) Nano-AlN (IoLiTec), 40-50 nm (ILT1), (b) Nano-AlN (IoLiTec), <50 nm (ILT2), (c) Nano-AlN (Plasmachem), 25-50 nm (PC4) und (d) Submikro-AlN (HC Starck, HC).

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Schock-synthetisierten Materials (Probe FP-AN33) ist in Abbildung 4.10b dargestellt. Die Aufnahme zeigt, dass die Partikel wie beim Ausgangspulver stark agglomerieren. Die Partikel sind kugelförmig und haben einen Durchmesser von 40 bis 80 nm, wobei die meisten Partikel ca. 60 nm groß sind. Einige plättchenförmige Partikel erreichen Größen von mehreren hundert Nanometern. Die Partikelgröße ist damit gegenüber dem Ausgangspulver um wenige Nanometer erhöht. Eine Unterscheidung der einzelnen Phasen ( $w\text{-AlN}$ ,  $rs\text{-AlN}$ , Korund und  $\gamma\text{-AlON}$ ) anhand der Korngröße und -morphologie ist nicht möglich. Eine Zuordnung der Phasen anhand unterschiedlicher Sauerstoff-Stickstoffverhältnisse im EDX-Spektrum ist aufgrund der methodisch bedingten Auflösungsgrenze, sowie der begrenzten Lokalauflösung ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) nicht möglich.

## 4.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Eine TEM-Übersichtsaufnahme, eine HR-TEM- und eine FFT-Aufnahme der Probe FP-AN33 ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Die einzelnen Kristallite akkumulieren zu mehreren 100 nm großen Haufen. Die beobachtete Kristallitgröße für die Probe FP-AN33 beträgt ungefähr 5 bis 25 nm, wobei die meisten Kristallite in einem sehr engen Bereich von 10 bis 15 nm liegen. Einige größere Kristallite, die als Korund identifiziert werden konnten, besitzen Größen von 15 bis 50 nm. Einzeln liegende Kristallite, die sicher als rs-AlN identifiziert werden konnten, haben Größen von 10 bis 20 nm (siehe Abbildung 4.13a).



(a) TEM FP-AN33 (60kX Vergrößerung)

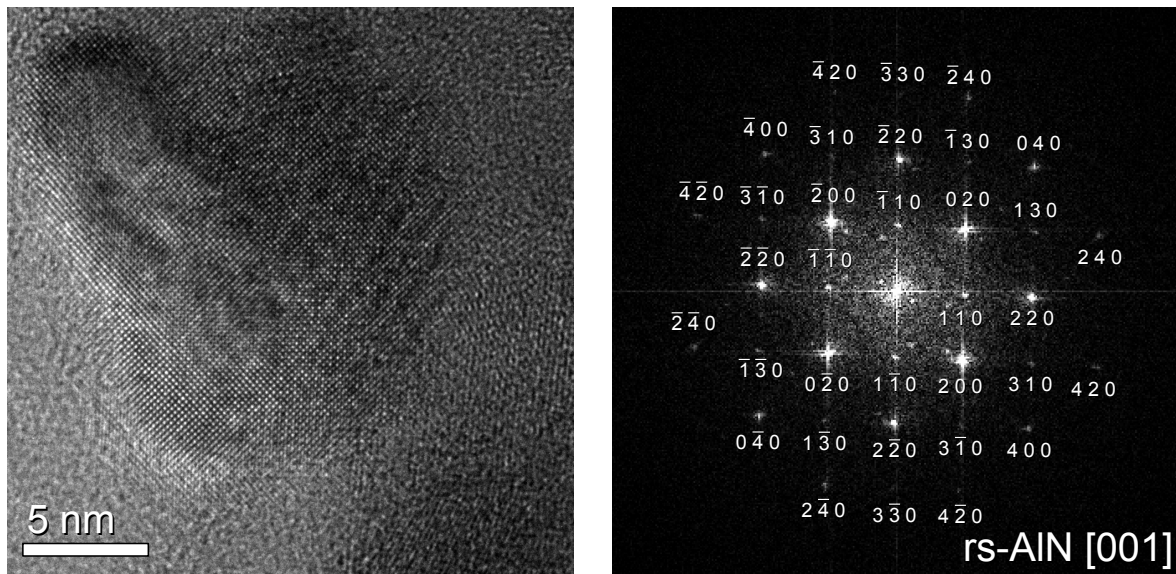
(b) HR-TEM FP-AN33 (500kX Vergrößerung)

**Abb. 4.12:** TEM-Übersichtsaufnahmen der Probe FP-AN33 mit 60kX Vergrößerung (a) und HR-TEM-Aufnahme (500kX Vergrößerung) mit FFT von rs-AlN Kristallit (b).

Mittels FFT wurden die einzelnen Phasen bestimmt. Die Indizierung und Zuordnung der Phasen wird jedoch durch übereinander liegende Kristallite erschwert. Es konnten mehrere rs-AlN Kristallite mit den Zonen  $uvw$   $[001]$  und  $[101]$  indiziert werden, wobei folgende Bedingung für eine beliebige Netzebene  $hkl$  erfüllt sein muss:

$$h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0 \quad (4.3)$$

Aufgrund der vorliegenden Symmetrie sind auch weitere Orientierungen mit anderer Reihenfolge oder Vorzeichen der Indizes (z.B.  $[00\bar{1}]$ ,  $[100]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[010]$  und  $[0\bar{1}0]$  statt  $[001]$ ) identisch. Entsprechend kann man diese äquivalenten Richtungen als  $\langle 100 \rangle$  zusammenfassen. Im Vergleich zu Beugungsmethoden, z.B. mit Röntgenstrahlung, Neutronen oder Elektronen, kommt es bei der FFT-Methode zu keiner Auslöschung von Reflexen. Für rs-AlN, welches ein allseitig flächenzentriertes Gitter besitzt, gelten die folgenden Reflexbedingungen (integrale Auslöschung) für die Beugung:  $h + k = 2n$ ,  $h + l = 2n$  und  $k + l = 2n$ . Es ergibt sich daher, dass durch die FFT-Methode z.B. die  $(110)$ - und  $(130)$ - und  $(330)$ -Reflexe sichtbar gemacht werden können, welche bei der Röntgenbeugung systematisch auslöschen (siehe Abbildung 4.13b). Der Winkel  $\phi$  zwischen zwei Netzebenen  $(hkl_1)$  und  $(hkl_2)$  können im kubischen System wie folgt berechnet werden:



(a) TEM eines rs-AlN Kristallit

(b) FFT eines rs-AlN Kristallits

**Abb. 4.13:** TEM-Aufnahme von einem einzelnen rs-AlN Kristallit mit einer Größe von 15x20 nm (a). Zugehörige indizierte FFT-Aufnahme mit Zonenachse [001] (b).

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \cdot (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (4.4)$$

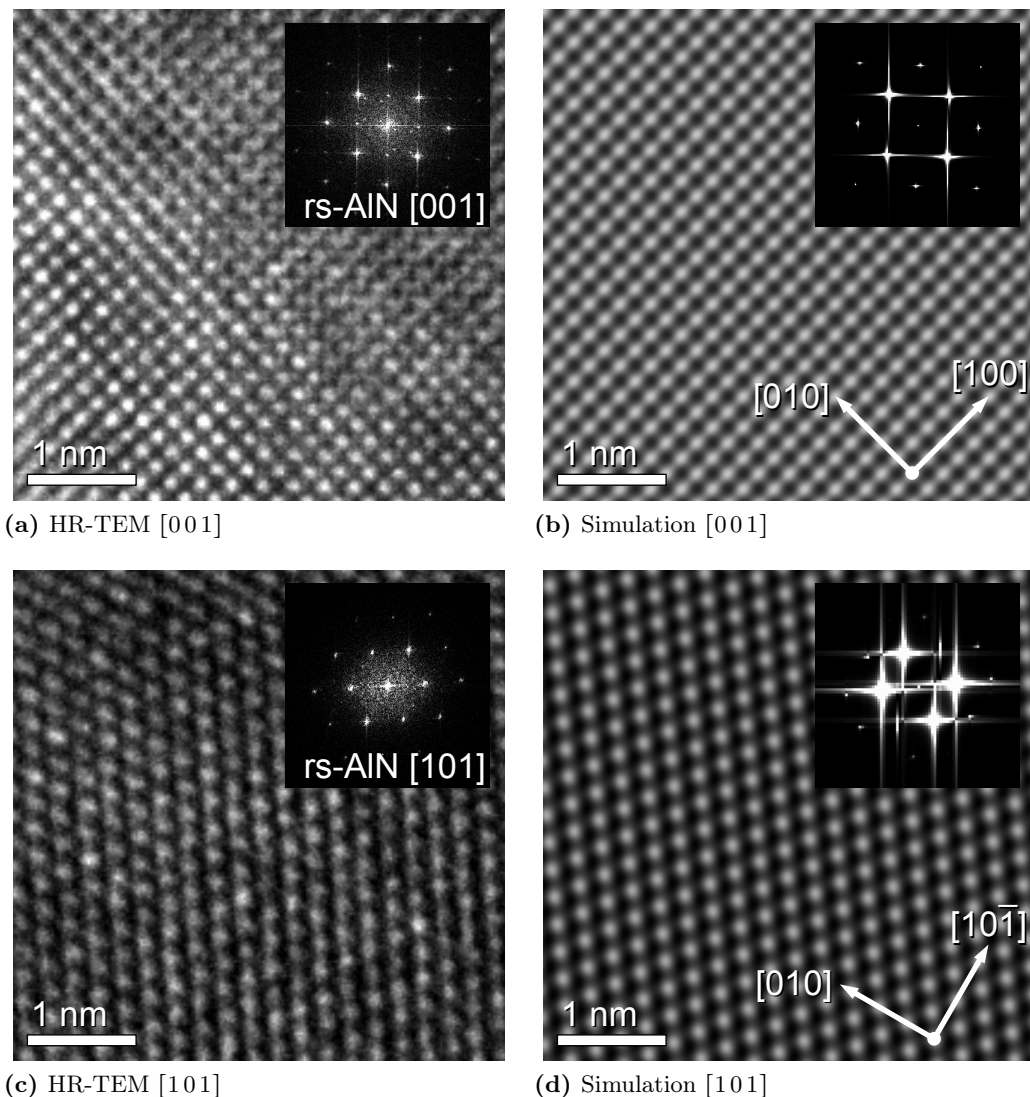
In Tabelle 4.9 sind die aus den FFT-Aufnahmen mittels Bildanalyse ermittelten reziproken Netzebenenabstände  $g$  und Winkel  $\phi$  zwischen diesen zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die Strukturdaten für rs-AlN, die von Vollstädt et al. publiziert wurden, ebenfalls in den reziproken Raum transformiert und gegenübergestellt. Durch die Verwendung der Defokussierung zum besseren Sichtbarmachen von Netzebenen für unterschiedlich dicke Kristallite, kommt es zu einer leichten Verzerrung der HR-TEM-Aufnahmen. Eine Korrektur dieser Verzerrung ist nur mit großem Aufwand und einer idealen Probe möglich. Daher können aus den FFT-Aufnahmen nur ungenaue Gitterkonstanten bestimmt werden. Für kubische Kristalle kann die Gitterkonstante  $a$  nach folgender Formel berechnet werden:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.5)$$

Die Gitterkonstanten  $a$  für drei rs-AlN Kristallite, die zwischen 18 und 34 indizierbare Reflexe zeigen, wurden mit  $3,94 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ,  $4,05 \pm 0,08 \text{ \AA}$  und  $4,02 \pm 0,06 \text{ \AA}$  bestimmt. In Abbildung 4.14 sind HR-TEM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung von rs-AlN Kristalliten mit unterschiedlichen Orientierungen dargestellt. Die Simulation der hoch-aufgelösten Aufnahmen erfolgt auf Grundlage der Mikroskop-Geometrie, sowie insbesondere durch Anpassung der Probendicke und des Defokussierungswertes. Es konnten keine Grenzflächen zwischen w-AlN und rs-AlN in den untersuchten Proben gefunden werden, um die Orientierungsbeziehung zwischen den ursprünglichen Kristalliten und den transformierten Kristalliten zu bestimmen.

**Tab. 4.9:** Gitterdaten für rs-AlN aus HR-TEM- und FFT-Abbildungen, sowie experimentelle Daten für rs-AlN von Vollstädt et al. [27] ( $a = 4,045 \text{ \AA}$ ,  $V = 66,18 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ) mit reziproken Netzebenenabständen  $g$  in  $\text{nm}^{-1}$ . Da die FFT-Aufnahmen nicht kalibriert sind, werden unkorrigierte  $g$ -Werte gemessen, die eine Abweichung von den tatsächlichen Werten zeigen.

Zonenachse	$(hkl_1)$	$(hkl_2)$	Eigene Daten (FFT)			Vollstädt et al. (XRD)		
			$g_1$	$g_2$	$\phi$	$g_1$	$g_2$	$\phi$
[001]	(200)	(110)	5,03	3,58	42,8	4,94	3,50	45,0
[001]	(400)	(110)	10,01	3,58	42,8	9,89	3,50	45,0
[001]	(200)	(220)	5,03	7,17	42,8	4,94	6,99	45,0
[001]	(400)	(220)	10,01	7,17	42,8	9,89	6,99	45,0
[001]	(200)	(420)	5,03	11,38	25,3	4,94	11,06	26,6
[001]	(400)	(420)	10,01	11,38	25,3	9,89	11,06	26,6
[001]	(200)	(240)	5,03	11,03	60,5	4,94	11,06	63,4
[001]	(400)	(240)	10,01	11,03	60,5	9,89	11,06	63,4
[001]	(200)	(310)	5,03	8,09	17,0	4,94	7,82	18,4
[001]	(400)	(310)	10,01	8,09	17,0	9,89	7,82	18,4
[001]	(200)	(130)	5,03	7,97	68,2	4,94	7,82	71,6
[001]	(400)	(130)	10,01	7,97	68,2	9,89	7,82	71,6
[001]	(200)	(020)	5,03	4,90	86,9	4,94	4,94	90,0
[001]	(400)	(020)	10,01	4,90	86,9	9,89	4,94	90,0
[001]	(200)	(040)	5,03	9,79	86,9	4,94	9,89	90,0
[001]	(400)	(040)	10,01	9,79	86,9	9,89	9,89	90,0
[101]	(020)	$(13\bar{1})$	4,85	8,13	25,7	4,94	8,20	25,2
[101]	(040)	$(13\bar{1})$	9,70	8,13	25,7	9,89	8,20	25,2
[101]	(020)	$(11\bar{1})$	4,85	4,32	55,4	4,94	4,28	54,7
[101]	(040)	$(11\bar{1})$	9,70	4,32	55,4	9,89	4,28	54,7
[101]	(020)	$(22\bar{2})$	4,85	8,56	55,4	4,94	8,56	54,7
[101]	(040)	$(22\bar{2})$	9,70	8,56	55,4	9,89	8,56	54,7
[101]	(020)	$(20\bar{2})$	4,85	7,09	89,8	4,94	6,99	90,0
[101]	(040)	$(20\bar{2})$	9,70	7,09	89,8	9,89	6,99	90,0



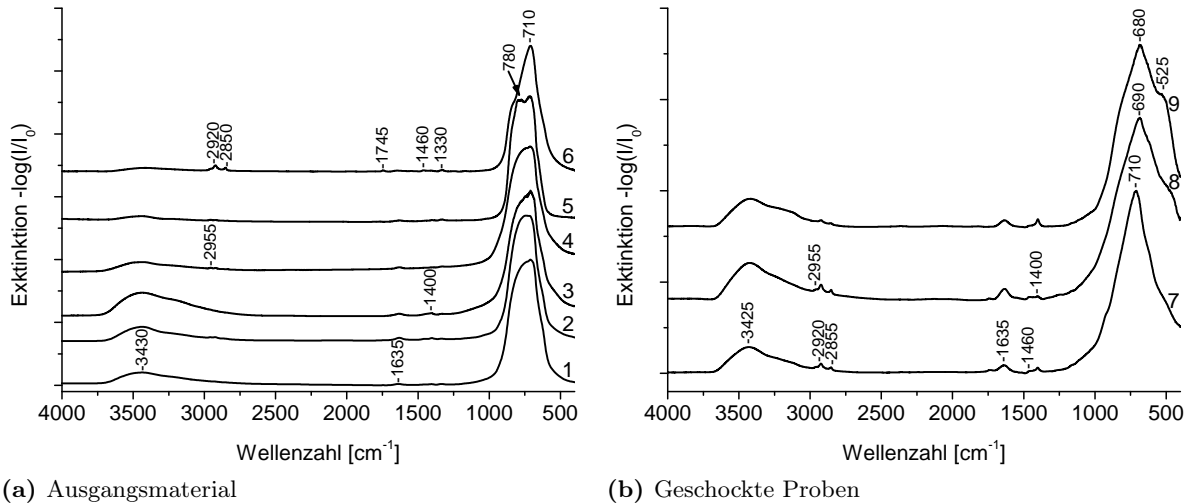
**Abb. 4.14:** HR-TEM-Aufnahmen von rs-AlN mit Zonenachsen [001] (a) und [101] (c), sowie dazugehörige simulierte Abbildungen (b) und (d) mit jeweiligen FFTs.

## 4.7 Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Messsignale der FTIR-Spektren sind als Extinktion ( $-\log(I/I_0)$ ) aufgetragen und wurden auf 1 normiert (siehe Abbildung 4.15). Die Spektren der an Luft gelagerten Substanzen (HC, FP-AN22, AN30 und AN33) zeigen eine schiefe Basislinie mit höherer Absorption bei größeren Wellenzahlen. Dieses Phänomen der abfallenden Basislinie (engl. „sloping baseline“) resultiert daraus, dass zu große Partikel im IR-Strahl streuen und eine geringere Intensität detektiert wird. Obwohl die Proben und das KBr-Pulver sorgfältig gemahlen wurde, konnte dieser Effekt aufgrund des Zusammenkleben und der Agglomeratbildung der AlN-Pulver nicht verhindert werden. Es wird vermutet, dass durch die Probenpräparation für die Röntgenbeugungsanalyse (Eindrücken in Aluminiumküvette), die Pulver vor der Präparation für der IR-Messungen bereits agglomeriert wurden. Da der Fingerprint-Bereich ( $<1500\text{ cm}^{-1}$ ) unbeeinflusst ist, wurde die abfallende Basislinie manuell durch eine Zweipunkt-Korrektur angepasst.

Die Wurtzitstruktur besitzt neun optische und drei akustische Phononenmoden, wobei nur drei der optischen Moden IR-aktiv sind (LO,  $\text{TO}_1$  und  $\text{TO}_2$ ). Die Aufspaltung der beiden transversalen

optischen Moden (TO) ist üblicherweise nur gering. Durch Absorptionsmessungen von Collins et al. wurden folgende Vibrationsbanden bestimmt: LO =  $737\text{ cm}^{-1}$ , TO<sub>1</sub> =  $665\text{ cm}^{-1}$  und TO<sub>2</sub> =  $630\text{ cm}^{-1}$  [38].



(a) Ausgangsmaterial

(b) Geschockte Proben

**Abb. 4.15:** Normierte FTIR-Spektren von (a) AlN-Ausgangspulvern: (1), (2) Plasmachem 20 nm (PC1 und PC2), (3) IoLiTec 40-50 nm (ILT1), (4) IoLiTec <50 nm (ILT2), (5) Plasmachem 25-50 nm (PC4) und (6) H.C. Starck 0,8-1,7  $\mu\text{m}$  (HC) und (b) geschockten Proben: (7) FP-AN30 (8 Ma% rs-AlN), (8) FP-AN22 (26 Ma% rs-AlN) und (9) FP-AN33 (49 Ma% rs-AlN).

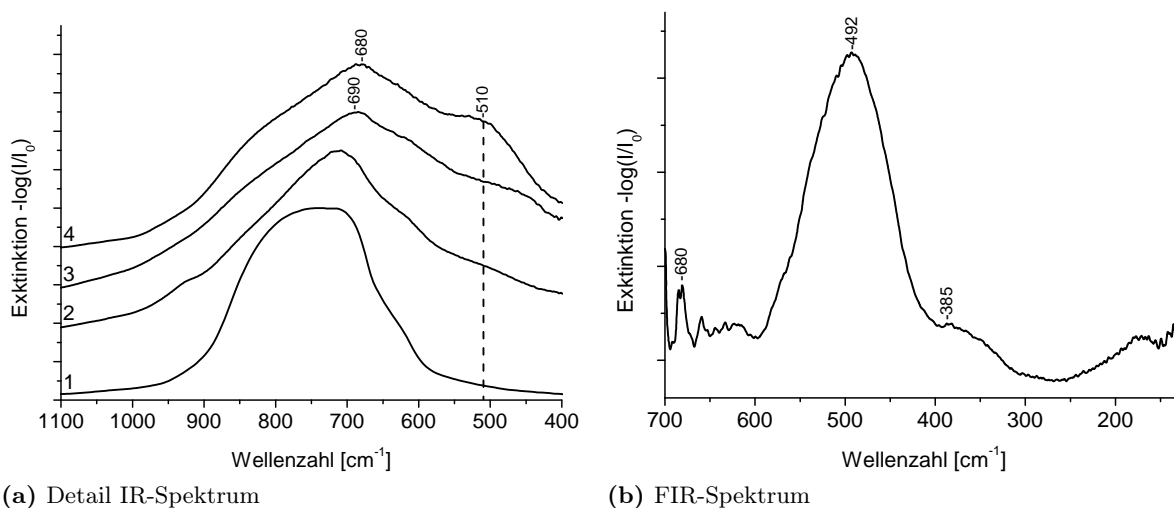
Die normierten und Basislinien-korrigierten FTIR-Spektren für die AlN-Ausgangspulver sind in Abbildung 4.15a gezeigt. Die Spektren zeigen eine intensive breite Bande bei  $\sim 710\text{ cm}^{-1}$ , welche der Al-N-Streckbande des w-AlN zugeordnet werden kann. Diese Bande wird außerdem zu größeren Wellenzahlen hin ( $700\text{ bis }900\text{ cm}^{-1}$ ) durch eine weitere breite Bande überlagert. Bei dem AlN-Pulver PC4 (25-50 nm) wird diese Bande sogar als einzelner Peak bei  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Weiterhin wird die breite Bande zwischen  $500\text{ bis }1000\text{ cm}^{-1}$  durch Streckschwingungen von Al-O-Bindungen überlagert, die auf oberflächliche Substanzen auf Aluminiumoxid-Basis hinweisen. Die Schwingung für tetraedrisch koordiniertes Aluminium tendiert zu größeren Wellenzahlen gegenüber oktaedrisch koordiniertem Aluminium [171]. Die longitudinale Al-N-Schwingungsbande kann aufgrund mehrfacher Überlagerungen nicht bestimmt werden. Die schwache Bande bei  $1330\text{ cm}^{-1}$  ist einem Al-N-Oberton ( $2\times\text{TO}$ ) des w-AlN zuzuordnen. Die Banden bei  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1460\text{ cm}^{-1}$  entstehen durch physikalisch adsorbiertes Wasser. Die beiden letzteren Banden ( $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1460\text{ cm}^{-1}$ ) können Wassermolekülen, die mit tetraedrisch koordinierten Aluminiumionen bzw. als Brücke zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Aluminiumionen zugeordnet werden [172, 173]. Außerdem wird durch chemisch-adsorbiertes  $\text{CO}_2$  und N-H-Schwingungen von  $\text{NH}_4^+$  die  $1400\text{ cm}^{-1}$ -Bande überlagert [174, 175]. Die Bande bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus strukturell nicht koordinativ gebundenem Wasser [176] bzw. kann ebenso N-H-Schwingungen in adsorbiertem  $\text{NH}_3$  zugeordnet werden. Die breite und relativ intensive Banden zwischen  $3000\text{ bis }3700\text{ cm}^{-1}$  mit Maximum bei ca.  $3430\text{ cm}^{-1}$  sind Streckschwingungen von gebundenen OH-Gruppen [172, 176]. Die breite Schulter wird außerdem durch eine N-H-Streckbande von NH- und  $\text{NH}_2$ -Gruppen ( $3200\text{ cm}^{-1}$ ) überlagert [177]. Die drei schwachen Banden bei  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$  und  $2955\text{ cm}^{-1}$  entsprechen C-H-Streckschwingungen von adsorbierten Kohlenwasserstoffen [174].

Das submikrokristalline AlN (HC) weist die gleichen Peaks auf, die auch bei den Nanopulvern beobachtet werden. Die Intensität im Bereich zwischen  $800\text{ bis }1000\text{ cm}^{-1}$  ist im Vergleich zu den Nanopulvern geringer. Ebenso ist die Intensität der Schwingung von gebundenen OH-Gruppen ( $3430\text{ cm}^{-1}$ ) und Wasser ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ) niedriger. Die C-H-Banden ( $2850\text{ bis }2955\text{ cm}^{-1}$ ) besitzen



eine vergleichsweise hohe Intensität. Im Spektrum des submikro-AlN kann eine weitere Bande bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden, die jedoch nicht zugeordnet werden kann und vermutlich von einer Verunreinigung des Pulvers stammt.

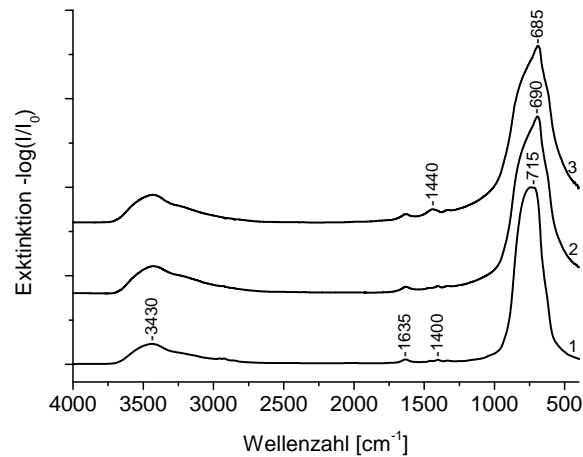
Die FTIR-Spektren der Schock-synthetisierten Pulver sind in Abbildung 4.15b dargestellt. Die Al–N-Schwingungsbande verschiebt sich vom ursprünglichen Wert auf  $680$  bis  $710\text{ cm}^{-1}$ . Die Al–O-Bande zwischen  $500$  bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  ist breiter ausgeprägt. Eine Bande bei  $\sim 630\text{ cm}^{-1}$  wird durch oktaedrisch koordiniertes Aluminium ( $\text{AlO}_6$ ) und die breite Bande bei  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  von tetraedrisch koordiniertem Aluminium ( $\text{AlO}_4$ ) hervorgerufen. Da sich in diesem Wellenlängenbereich eine Vielzahl an Banden überlagern, können die einzelnen Phasen ( $\gamma$ -AlON, Korund, AlON-27R) nicht zugeordnet werden. Die OH- und Wasser-Schwingungsbanden ( $3425\text{ cm}^{-1}$  und  $1635\text{ cm}^{-1}$ ) sind für die Schock-synthetisierten Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial stärker ausgeprägt, da die Proben nicht unter Schutzgas gelagert wurden und damit zum Teil hydrolysiert sind. Es wird bei diesen Proben ebenso sichtbar, dass sich die OH-Schwingungsbande aus mehreren einzelnen Schwingungsmoden zusammensetzt.



**Abb. 4.16:** FTIR-Spektren von nanokristallinem w-AlN und geschockten Proben mit unterschiedlichen Anteilen von rs-AlN (a): (1) PC2 (w-AlN), (2) FP-AN30 (8 % rs-AlN), (3) FP-AN22 (26 % rs-AlN) und (4) FP-AN33 (49 % rs-AlN) und (b) Spektrum von FP-AN33 (Messung in Polyethylenpellet) im FIR.

Die Al–N-Schwingungsbande zeigt für die geschockten Proben eine breite Schulter zwischen  $550\text{ cm}^{-1}$  und der unteren Grenze des Messbereichs (siehe Abbildung 4.16a). Für die Probe FP-AN33 kann ein Maximum bei  $\sim 510\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Insbesondere für die Probe FP-AN22 ist die Überlagerung dieser Bande mit einer Al–O-Bande von Korund bei  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Da die Bande nicht weiter aufgelöst werden kann und z.T. außerhalb des Messbereichs liegt, ist eine weitere Messung mit geeigneter Optik bei niedrigeren Wellenzahlen nötig. Dafür wurde die Probe FP-AN33 im fernen Infrarotbereich (bis  $125\text{ cm}^{-1}$ ) mit einem Multilayer Strahlteiler in Transmission gemessen (siehe Abbildung 4.16b). Da KBr nur bis ca.  $400\text{ cm}^{-1}$  transparent ist, wurde als Einbettmittel Polyethylen gewählt. Dieses zeigt jedoch im Wellenzahlbereich  $400$  bis  $600\text{ cm}^{-1}$  eine verringerte Transparenz und bei Wellenzahlen  $>700\text{ cm}^{-1}$  fast keine Transparenz mehr. Aus diesem Grund sind die breiten Al–N- und Al–O-Schwingungsbanden, wie sie bei den Messungen mit KBr-Presslingen beobachtet wurden, nahezu ausgelöscht. Im fernen Infrarotbereich wird eine intensive Schwingungsbande mit einem Maximum bei  $492\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Eine weitere Bande bei  $\sim 385\text{ cm}^{-1}$  kann einer Korund-Schwingungsbande zugeordnet werden.

FTIR Messungen nach dem Aufheizen von nano-AlN in Argon auf  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Abschnitt 4.9.2) sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Sie zeigen, dass sich die Al–N-Bande des



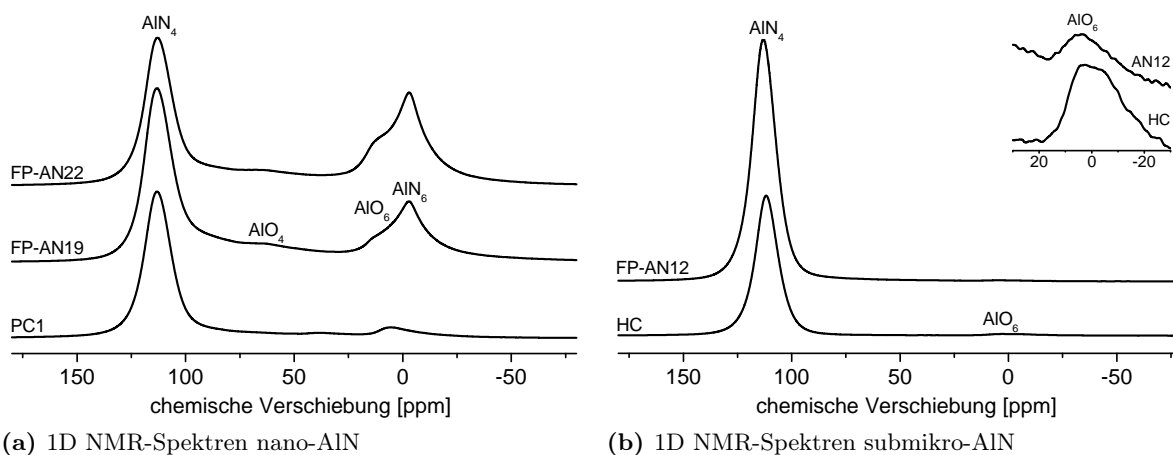
**Abb. 4.17:** Normalisierte FTIR-Spektren von nano-AlN nach thermischer Behandlung in Argon. (1) Nanokristallines AlN (PC2) vor dem Aufheizen, (2) nach Aufheizen auf 200 °C und (3) nach Aufheizen auf 400 °C mit einer Heizrate von 10 K/min.

w-AlN zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Die Intensität der überlagernden Al-O-Banden zwischen 500 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  nimmt ab, wobei gleichzeitig die Breite zunimmt. Zwischen 200 bis 400 °C wird eine starke Zunahme der 1440  $\text{cm}^{-1}$ -Bande beobachtet, was entweder einer Umordnung des strukturell gebundenen Wasser oder einer Al-N-Kombinationsbande zugeordnet werden kann [178].

## 4.8 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

### 4.8.1 1-Dimensionale Messungen

Die 1D  $^{27}\text{Al}$ -Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)-Spektren sind für nano-AlN, submikro-AlN, sowie einige schockbehandelten Pulver in Abbildung 4.18 dargestellt.



**Abb. 4.18:** 1D  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren von nanokristallinem Material (a): Ausgangsmaterial PC1, FP-AN19 (14 Ma% rs-AlN) und FP-AN22 (26 Ma% rs-AlN) und submikrokristallinen AlN (b): Ausgangsmaterial HC und geschockte Probe (FP-AN12).

Das NMR-Spektrum des nano-AlN zeigt einen symmetrischen Peak bei ca. 113 ppm, welcher dem  $\text{AlN}_4$ -Tetraeder des w-AlN zugeordnet ist, einen asymmetrischen Peak bei 5 ppm, sowie einen breiten und intensitätsschwachen Peak bei  $\sim 37$  ppm. Der Peak bei 5 ppm kann einer sechsfach koordinierten bzw. für 37 ppm fünffach koordinierten Al-O-Umgebung zugeordnet werden. Das

submikro-AlN-Pulver zeigt ebenso den typischen Peak für die  $\text{AlN}_4$ -Umgebung (112 ppm). Der Peak der  $\text{AlO}_6$ -Umgebung besitzt im Vergleich zum AlN-Nanopulver eine sehr geringe Intensität.

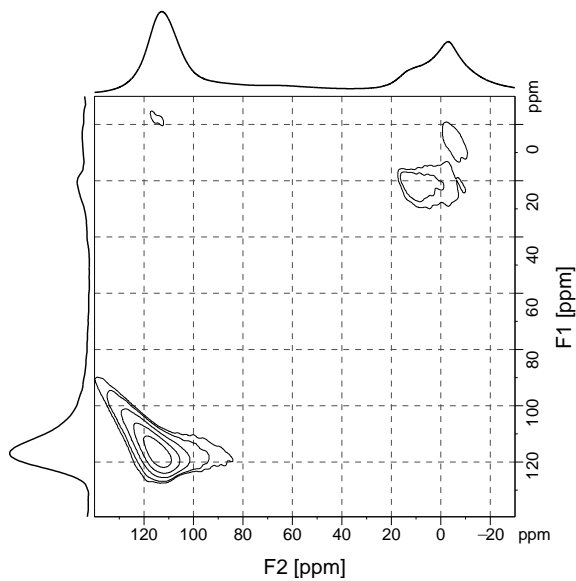
**Tab. 4.10:** Beobachtete NMR-Peaks und strukturelle Zuordnung für nano-AlN, submikro-AlN und Schock-behandelte Pulver. Aufgrund von Quadrupol-Wechselwirkungen sind die Peaks im 1D-Spektrum verschoben. Diese Verschiebung wurde in den 2D-Spektren korrigiert (isotrope Achse).

chemische Verschiebung [ppm]				Struktur	Phase
1D-Spektrum (unkorrigiert)				2D-Spektrum	
nano-AlN (PC1)	submikro- AlN (HC)	FP-AN19/ FP-AN22	FP-AN12	FP-AN22/ FP-AN33	
-	-	-3	-	2	$\text{AlN}_6$ rs-AlN
5	2	-	3	-	$\text{AlO}_6$ $\text{Al}(\text{OH})_3$
-	-	~10	-	20	$\text{AlO}_6$ Korund, $\gamma$ -AlON
~37	-	-	-	-	$\text{AlO}_5$ $\text{Al}(\text{OH})_3$
-	-	~62	-	n. best.	$\text{AlO}_4$ $\gamma$ -AlON
113	112	113	113	118	$\text{AlN}_4$ w-AlN

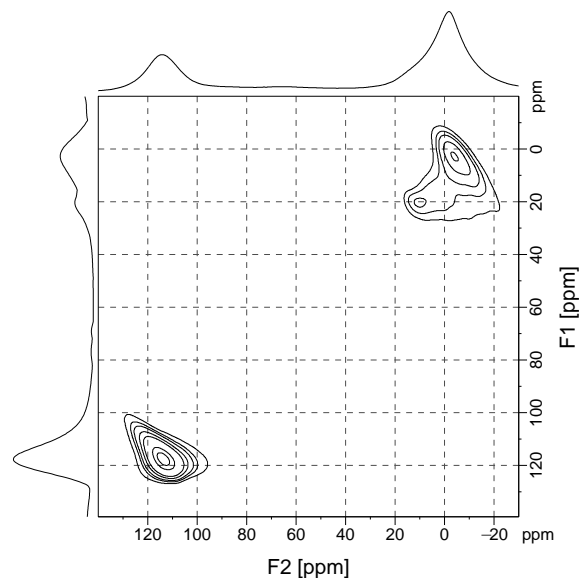
Das Schock-behandelte nano-AlN zeigt ebenfalls den Peaks des  $\text{AlN}_4$ -Tetraeders (113 ppm) des w-AlN, sowie ein breites Plateau im Bereich von 60 bis 65 ppm, sowie einen überlappenden Peak bei -3 ppm mit einer Flanke bei ca. 10 bis 15 ppm (siehe Tabelle 4.10). Das breite Plateau kann der  $\text{AlO}_4$ -Umgebung in  $\gamma$ -AlON zugeordnet werden, die Flanke bei 10 bis 15 ppm der  $\text{AlO}_6$ -Umgebung des  $\gamma$ -AlON und des Korund [179]. Der symmetrische Peak bei -3 ppm kann der  $\text{AlN}_6$ -Umgebung des rs-AlN zugeordnet werden, welche bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurde. Das Verschwinden des Peaks des  $\text{AlO}_5$ -Polyeders weist darauf hin, dass die amorphen Hydroxide bei der Synthese entfernt bzw. umgewandelt wurden. Die Probe, welche aus submikro-AlN Schock-synthetisiert wurde (FP-AN12) zeigt keine Veränderung der Peaks gegenüber dem Ausgangsmaterial.

#### 4.8.2 2-Dimensionale Messungen

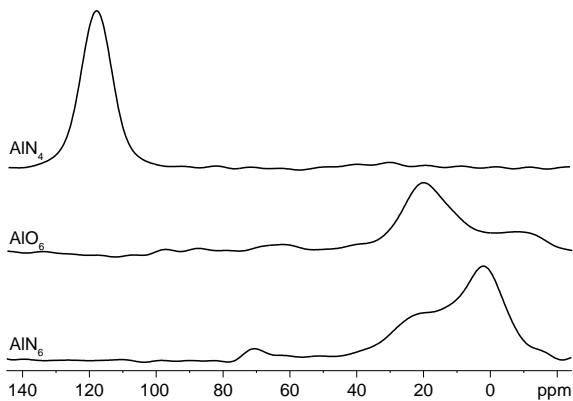
Da sich im Spektrum die  $\text{AlO}_6/\text{AlN}_6$ -Umgebungen überlappen, wurden zweidimensionale MQ-MAS-Messungen zum Trennen der chemischen Verschiebung und der Quadrupol-Wechselwirkung der  $^{27}\text{Al}$ -Kerne durchgeführt. Die Quadrupol-Wechselwirkungen führen zu einer Änderung der chemischen Verschiebung und einer Linienverbreiterung. Auf der isotropen Achse (F1) der 2D-Abbildung sind die nahezu symmetrischen Peaks mit der quadrupol-korrigierten chemischen Verschiebung dargestellt, während die Quadrupol-Wechselwirkung auf der F2-Achse aufgetragen sind (siehe Abbildung 4.19a und 4.19b). Aus der Trennung des  $\text{AlO}_6/\text{AlN}_6$ -Peaks ergeben sich die korrigierten chemischen Verschiebungen von 20 ppm für  $\text{AlO}_6$  und 2 ppm für  $\text{AlN}_6$ . Die sechsfach-koordinierte Sauerstoff- und Stickstoffumgebung lässt sich nicht vollständig trennen, sodass ein  $\text{AlO}_6$ -Anteil im  $\text{AlN}_6$ -Signal zu verzeichnen ist (siehe Abbildung 4.19c). Die  $\text{AlO}_6$ -Umgebung zeigt, im Gegensatz zu  $\text{AlN}_6$ , eine deutliche Quadrupol-Aufspaltung, was im F2-Schnitt gut zu erkennen ist (siehe Abbildung 4.19d). Die korrigierte Peakposition für  $\text{AlN}_4$  ist 118 ppm. Die Anregung der  $\text{AlN}_4$ -Umgebung ist bei den gewählten experimentellen Bedingungen effektiver als für  $\text{AlN}_6$ , sodass die absolute Intensität auf der isotropen Achse größer als für  $\text{AlN}_6$  ist, obwohl der Anteil an w-AlN ( $\text{AlN}_4$ ) in der Probe geringer ist. Der Peak für die  $\text{AlO}_4$ -Umgebung ist im 2D-Spektrum zu schwach und kann deshalb nicht nachgewiesen werden.



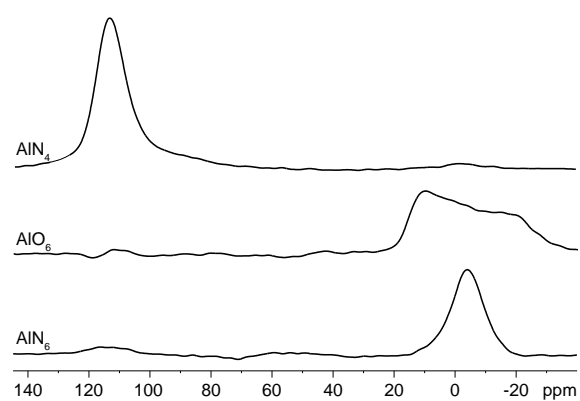
(a) 2D NMR-Spektrum FP-AN22



(b) 2D NMR-Spektrum FP-AN33



(c) F1-Schnitte FP-AN33



(d) F2-Schnitte FP-AN33

**Abb. 4.19:** 2D  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren mit isotroper chemischer Verschiebung (F1) und Quadrupol-Wechselwirkungen (F2) von Probe AN22 mit 25 Ma% rs-AlN (a) und AN33 mit 48 Ma% rs-AlN (b). Auf der F1-Achse ist das 1D NMR-Spektrum aufgetragen. Weiterhin sind die F1- (c) und F2-Schnitte (d) durch die jeweiligen Peakmaxima von Probe FP-AN33 abgebildet.

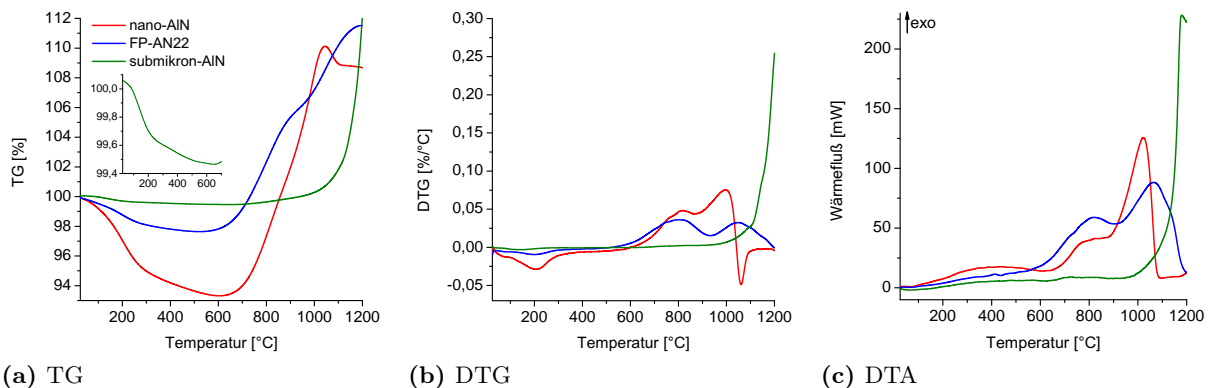
## 4.9 Thermische Analyse

### 4.9.1 Verhalten in Luft

#### 4.9.1.1 Nano-AlN

Die TG-Kurve zeigt für das nanokristalline AlN-Pulver (PC2) im Temperaturbereich bis 590 °C einen mehrstufigen Masseverlust mit einer totalen Masseabnahme von 6,7% (siehe Abbildung 4.20a). Die stärkste Masseabnahme, also das Minima der Differential-Thermogravimetrie (DTG)-Kurve, ist bei 210 °C zu verzeichnen (siehe Abbildung 4.20b). Ab 600 °C ist eine zweistufige Massenzunahme (600 bis 880 °C und 880 bis 1040 °C) aufgrund der Oxidation des AlN zu Korund nachweisbar. In Abbildung 4.20c ist der Wärmefluss dargestellt, welcher sich durch Division des DTA-Signals durch die Empfindlichkeitskurve ( $\mu\text{V}/\text{mW}$ ) ergibt. Der zweistufige positive Anstieg des Wärmefluss ab 610 °C bestätigt, dass es sich um eine mehrstufige exotherme Reaktion des AlN, nämlich der Oxidation mit Bildung einer oder mehrerer Übergangsphasen und der Um-

wandlung dieser in die thermodynamisch stabile Form des Korund, handelt.



**Abb. 4.20:** Dynamisch-thermische Analyse (10 K/min) in Luft von nanokristallinen w-AlN (PC2, rot), Probe FP-AN22 (blau) und submikrokristallinen w-AlN (grün). (a) Thermogravimetrische Messung ( $m_0 \approx 20$  mg) mit Detailansicht für submikro-AlN (eingefügter Graph), (b) DTG-Signal (1. Ableitung TG-Kurve) und (c) Differenz-Thermoanalyse (DTA).

#### 4.9.1.2 Submikro-AlN

Das submikrokristalline AlN-Pulver zeigt nur einen geringen Masseverlust von 0,6 % bis 670 °C. Die Oxidation beginnt bei einer Temperatur von 670 °C und ist bis zur Endtemperatur von 1210 °C nicht vollständig abgeschlossen ( $\Delta m = +14,7\%$ ). Die DTA-Kurve gibt keinen Hinweis darauf, dass die Oxidation, wie beim nano-AlN, über eine oder mehrere Zwischenphasen verläuft.

#### 4.9.1.3 Schock-behandeltes AlN

Die Probe FP-AN22 zeigt im Vergleich zum AlN-Ausgangsmaterial PC2 im Temperaturbereich bis 520 °C eine geringere Masseabnahme von 2,4 %. Der Geschwindigkeit des Masseverlust erreicht wie beim w-AlN-Pulver ihr Maximum bei 200 °C (DTG-Kurve, Abbildung 4.20b). Die Massenzunahme durch Oxidation bei 530 bis 1200 °C beträgt insgesamt 13,9 %. Sowohl anhand der TG-, als auch der DTA-Kurve ist deutlich erkennbar, dass es sich wie bei nano-AlN um einen zweistufigen Prozess handelt.

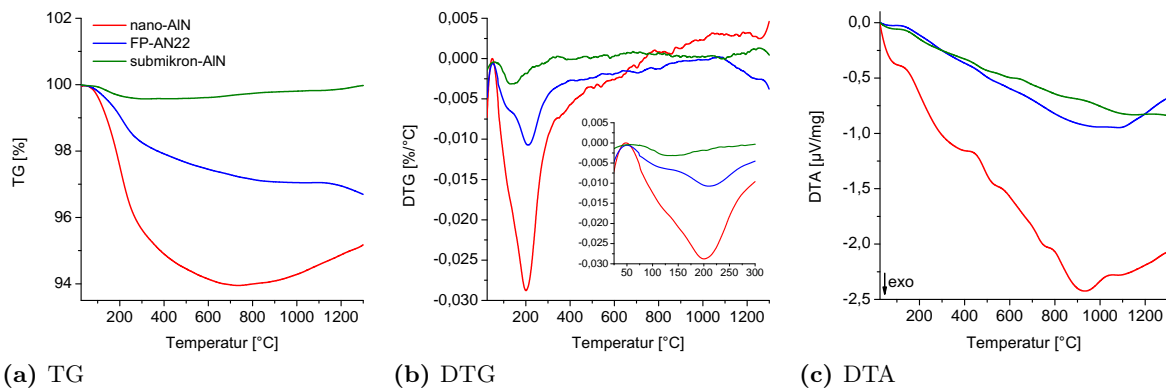
### 4.9.2 Verhalten in Argon

#### 4.9.2.1 Nano-AlN

Bei der dynamisch-thermischen Behandlung des nano-AlN-Pulvers PC2 bis 1300 °C unter Argon-Schutzgas ist zunächst eine Masseabnahme bis 720 °C von 6,1 % zu beobachten (siehe Abbildung 4.21a). Die Geschwindigkeit der Masseabnahme ist im Temperaturbereich von 25 bis 330 °C am größten, wie in der ersten Ableitung der TG-Kurve (DTG) erkennbar ist (siehe Abbildung 4.21b). Die Masseabnahme geschieht zweistufig, nämlich mit Maxima bei 130 °C und 200 °C. Von 750 bis 1300 °C ist eine Massezunahme von 1,2 % erkennbar.

#### 4.9.2.2 Submikro-AlN

Für das submikrokristalline AlN-Pulver ergibt sich ein Masseverlust von 0,4 % bis 300 °C, gefolgt von einer Massezunahme (0,4 %) bis zur Maximaltemperatur.



**Abb. 4.21:** Dynamisch-thermische Analyse (10 K/min) in Argon von nanokristallinen w-AlN (PC2, rot), Probe FP-AN22 (blau) und submikrokristallinen w-AlN (grün). (a) Thermogravimetrische Messung ( $m_0 \approx 10$  mg), (b) DTG-Signal (1. Ableitung TG-Kurve) mit Detailansicht bis 300 °C (eingefügter Graph) und (c) Differenz-Thermoanalyse (DTA).

#### 4.9.2.3 Schock-behandeltes AlN

Für die Schock-synthetisierte Probe FP-AN22 zeigt die TG-Messung eine stetige Masseabnahme bis 1030 °C von insgesamt 3,0 % mit deutlichen Maxima bei 120 °C und 210 °C (siehe DTG, Abbildung 4.21b). Von 1100 bis 1300 °C kann eine weitere Masseabnahme von 0,4 % beobachtet werden.

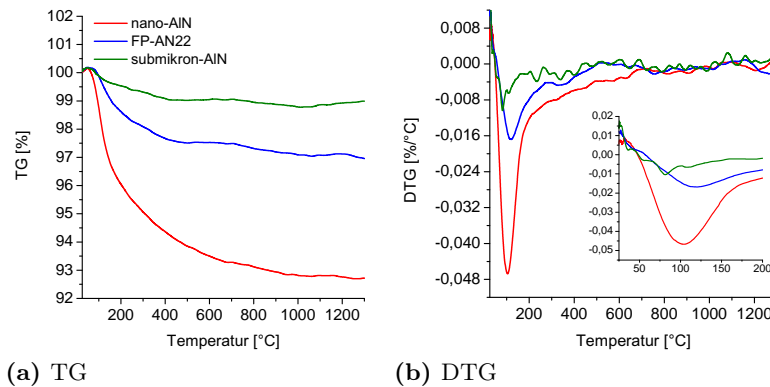
### 4.9.3 Verhalten im Vakuum

#### 4.9.3.1 Nano-AlN

Beim Aufheizen des nano-AlN-Pulvers unter Vakuum ist bis zur Maximaltemperatur des Geräts (Endtemperatur) von 1300 °C ein Masseverlust von 7,3 % zu beobachten (siehe Abbildung 4.22a). Die Ableitung der TG-Kurve (DTG) zeigt die stärkste Masseverlustrate bei 100 °C. Ab 220 °C nimmt die Rate der Masseabnahme deutlich ab. Die Untersuchung der thermischen Stabilität im Vakuum wurden ca. 19 Monate nach der Charakterisierung des Verhaltens in Luft und Argon durchgeführt. Da das Probenmaterial, welches für die Analyse genutzt wurde, nicht durchgängig unter Inertgas gelagert werden konnte, hydrolysierte das nano-AlN-Pulver weiter. Bei einer Voruntersuchung des nano-AlN zu einem früheren Zeitpunkt, wurde ein Masseverlust von lediglich 6,6 % nachgewiesen, welcher in besserer Übereinstimmung mit den Untersuchungen in Luft und Argon ist. Da jedoch die Massenspektroskopie (MS)-Daten für diese Messungen aufgrund eines Lecks im Vakuumsystem nicht auswertbar sind, wurden die neueren Messungen mit erhöhten Sauerstoffgehalten zur Auswertung herangezogen. Eine detaillierte Beschreibung des Entgasungs- und Zersetzungsverhalten des AlN-Nanopulver erfolgt im weiteren anhand der Massenspektren (TG-MS) im Abschnitt 4.9.3.4.

#### 4.9.3.2 Submikro-AlN

Das submikro-AlN-Pulver zeigt einen Masseverlust von 1,0 % bis 430 °C mit einem Maximum bei ~80 °C, einen weiteren Masseverlust bei 700 bis 1000 °C (0,3 %) und danach eine leichte Massezunahme (0,3 %) bis zur Maximaltemperatur. Die totale Massenänderung beträgt -1,0 %.



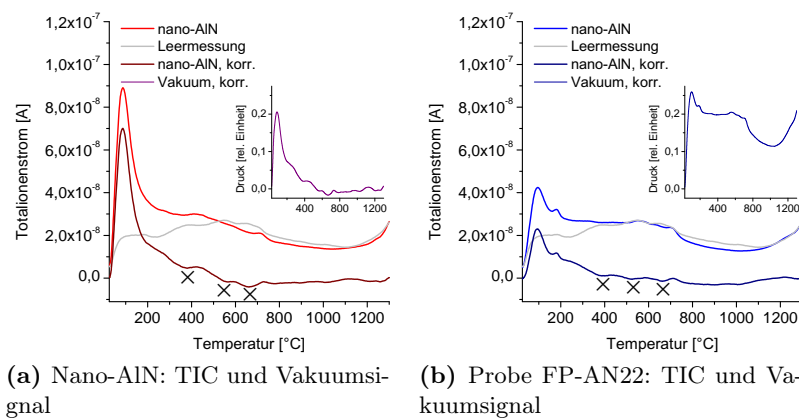
**Abb. 4.22:** Dynamisch-thermische Analyse (10 K/min) im Vakuum von nanokristallinen w-AlN (PC2, rot), Probe FP-AN22 (blau) und submikrokristallinen w-AlN (grün). (a) Thermogravimetrische Messung ( $m_0 \approx 10$  mg) und (b) DTG-Signal (1. Ableitung TG-Kurve).

#### 4.9.3.3 Schock-behandeltes AlN

Für die Probe FP-AN22 ergibt sich bis zur Endtemperatur eine Masseabnahme von 3,1 % mit einem Maximum bei 120 °C. Im Temperaturbereich bis 500 °C beträgt die Masseabnahme 2,5 %.

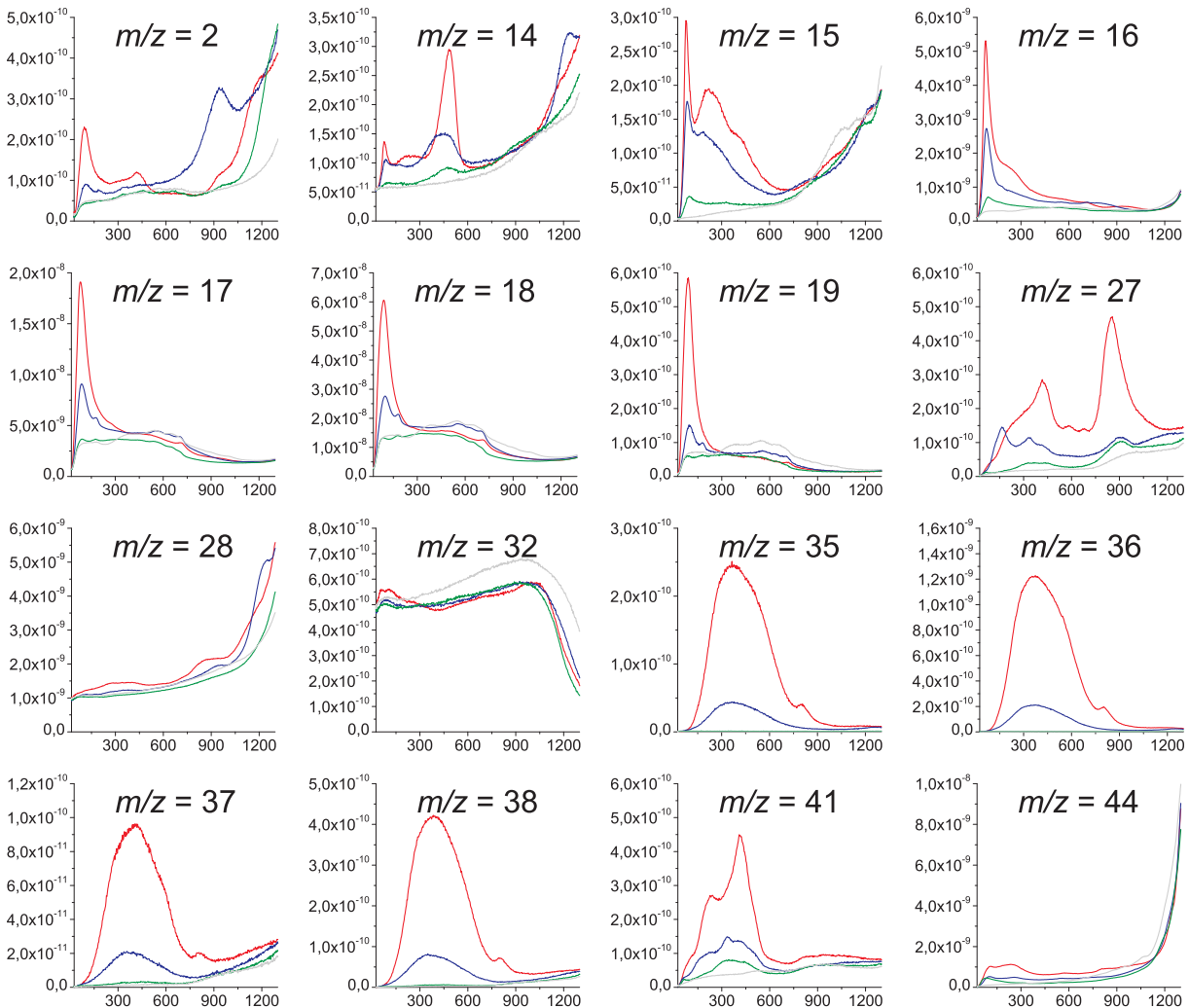
#### 4.9.3.4 Massenspektroskopie (MS)

In Abbildung 4.23 sind die Totalionenströme (mit Leermessung und Korrektur), sowie der korrigierte Druckverlauf (eingefügte Abbildung) für nano-AlN (PC2) und die Probe FP-AN22 dargestellt. Der Totalionenstrom (TIC) ist ein Maß für die Menge der vom Massenspektrometer detektierten Ionen. Der Druck ist als relative Größe aufgetragen und ist ein Maß für die Qualität des Vakuums im Massenspektrometer, wobei hohe Werte (höherer Druck) schlechteren Bedingungen entsprechen. Der Druckanstieg ist eine Kenngröße für die Menge an Gas, welche aus der Probe freigesetzt wird. Der Verlauf der Kurven des Ionenstroms und Drucks ähneln sich. Die Intensität des korrigierten Ionenstroms ist für das nano-AlN um den Faktor  $\sim 3$  höher als bei der Schock-synthetisierten Probe, was auf eine stärkere Entgasung hinweist. Der korrigierte Ionenstrom zeigt für nano-AlN ein intensives Signal bei niedrigen Temperaturen bis  $\sim 250$  °C mit einem Maximum bei 90 °C ( $8,9 \cdot 10^{-8}$  A). Dieses Messsignal ist in guter Übereinstimmung mit dem in-



**Abb. 4.23:** Ionenstrom (gemessen und mit Leermessung korrigiert) der TG-MS-Messungen für nanokristallines w-AlN PC2 (a) und die Schock-synthetisierte Probe FP-AN22 (b). Die mit X markierten Minima in den korrigierten Totalionenströmen (TIC) sind Artefakte aufgrund eines kleinen Lecks bei der Leermessung. Die eingefügten Graphen zeigen das korrigierte Vakuumsignal.

tensiven Masseverlust im gleichen Temperaturbereich. Bis 560 °C nimmt der Ionenstrom weiter ab und nähert sich der Leermessung an. Zusätzliche Maxima sind bei 430 °C, 730 °C und 1120 °C erkennbar. Für die Probe FP-AN22 weist der Ionenstrom ein Maximum bei 95 °C ( $2,3 \cdot 10^{-8}$  A) und 180 °C ( $1,2 \cdot 10^{-8}$  A) auf. Das TIC-Signal fällt weiter ab und zeigt ab 380 °C keine nennenswerten Abweichungen von der Leermessung. Weitere Maxima finden sich bei 430 °C, 590 °C und 710 °C.



**Abb. 4.24:** Massenspektren ausgewählter  $m/z$ -Verhältnisse von nanokristallinen w-AlN (PC2, rot), Probe FP-AN22 (blau) und submikrokristallinen w-AlN (grün), sowie der Leermessung (hellgrau).

Die Daten der MS-Messungen für einige relevante  $m/z$ -Verhältnisse sind in Abbildung 4.24 für das Entgasungsverhalten von nano-AlN, submikro-AlN und der Schock-synthetisierten Probe FP-AN22 dargestellt. Die intensivsten Ionenströme werden für die folgenden  $m/z$ -Verhältnisse (in dieser Reihenfolge) detektiert: 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4$ ), 17 ( $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ), 16 ( $\text{O}$ ,  $\text{NH}_2$ ), 28 ( $\text{N}_2$ ), 36 ( $\text{H}^{35}\text{Cl}$ ), 32 ( $\text{O}_2$ ) und 14 ( $\text{N}$ ). Im Temperaturbereich von 1000 bis 1300 °C trägt vor allem die Entgasung von  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44) zum Anstieg des Ionenstroms bei.

Um die absoluten Ionenströme zu bestimmen, wurden die Probenmessungen mit der Leermessung korrigiert. Es wurde festgestellt, dass das Vakuumsystem sehr empfindlich auf äußere Einflüsse reagiert und eine hohe Basislinie, insbesondere für Wasser ( $m/z = 18$ ), zeigt. So sind in der Leermessung für die Fragmente OH (17 und 19) und  $\text{H}_2\text{O}$  (18) Peaks bei  $\sim 390$  °C,  $\sim 550$  °C und  $\sim 650$  °C erkennbar, die auf eine höhere Leckrate des Vakuumsystems während der Leermessung zurückgeführt werden können. Daher werden für die korrigierten Ionenströme der verschiedenen



Proben zum Teil negative Werte registriert (X, siehe Abbildungen 5.1 und 5.4), obwohl anhand der Thermogravimetrie (TG) eine Masseabnahme (Entgasung) festgestellt werden konnte. Die Ergebnisse werden daher nicht nur anhand der absoluten Ionenströme, sondern mithilfe des Temperaturverlaufs diskutiert. Da die Ionisierungswahrscheinlichkeit und Fragmentierungsverteilung für jede Substanz eine andere ist, können aus den absoluten Ionenströmen nur semiquantitative Aussagen über einzelne Entgasungen getroffen werden. Die Diskussion der Entgasungen, sowie Zersetzungsreaktionen und Stabilität der einzelnen Phasen erfolgt in den Abschnitten 5.1.2 und 5.2.2 (S. 71/77).

## 4.10 Löslichkeitsversuche

Die Einwaagen der Pulver vor den Löslichkeitsversuchen und die Massenänderungen sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Nach 1 h ist eine Massezunahme von 16,5 bis 52,5 % zu verzeichnen. Bei längerem Einwirken von Wasser und Natronlauge (bis 1 Monat) bleibt die Masse nahezu konstant. Bei allen Säuren ist ein deutlicher Rückgang der Probenmasse nach Überschreiten einer Einwirkzeit von 1 h zu verzeichnen, welcher am stärksten bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und Königswasser ist (25 bis 39 % Restmasse nach 1 Monat). Weitere Ergebnisse werden zusammen mit der Phasenanalyse nach den Löslichkeitsversuchen in Abschnitt 5.4.4 (S. 91) diskutiert.

**Tab. 4.11:** Massenänderungen bei Löslichkeitsversuchen durch gravimetrische Bestimmung im Verhältnis zur Einwaage (Startmasse).

Chemikalie	Einwaage [mg]	$\Delta m_{grav}$ [%]			
		1 h	1 Tag	1 Woche	1 Monat
bipol. deion. Wasser	498	+16,5	+13,0	+10,7	+7,1
NaOH, 20 %	487	+19,5	+17,1	+15,6	+11,8
HCl, 1 molar	468	+19,3	+5,0	-11,4	-29,4
$\text{H}_3\text{PO}_4$ , >85 %	468	+34,7	+24,1	-3,2	-74,9
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , konz.	540	+52,5	+22,1	+17,4	-33,0
$\text{HNO}_3$ , konz.	538	+33,5	+7,7	-27,4	-61,1
Königswasser	452	+18,6	-12,6	-34,7	-67,8



## 5 Diskussion

### 5.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

#### 5.1.1 Chemische Zusammensetzung und Phasengehalt

Es ist festzustellen, dass alle Nanopulver eine sehr hohe Abweichung der Sauerstoffgehalte von den Herstellerangaben zeigen (siehe Tabelle 4.2, S. 40), obwohl das Pulver stets unter Schutzgasatmosphäre gelagert und verarbeitet wurde. Es ist anzunehmen, dass die Pulver bei Verpackung und Transport mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kamen und damit hydrolysierten. Da röntgenographisch keine sauerstoffhaltige Phase nachgewiesen werden kann, lassen sich amorphe Hydroxide, wahrscheinlich als Oxid-Hydroxid-Hülle auf den AlN-Partikeln, vermuten.

Die Nanopulver zeigen außerdem deutliche Verunreinigungen mit Chlor (siehe Tabelle 4.2, S. 40). Da mit XRD keine kristalline Phase nachgewiesen wurde, ist anzunehmen, dass das Chlor in amorpher Form (z.B. amorphes  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oder amorphes  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) vorliegt. Vermutlich wurden die Pulver durch Umsetzung von  $\text{AlCl}_3$  im Ammoniakstrom hergestellt, sodass das gefundene Chlorid auf Verunreinigungen bzw. nicht umgesetzte Edukte während der Pulverherstellung hinweist.

**Tab. 5.1:** Gitterkonstanten, Kristallit- und Korngrößen der Ausgangsstoffe.

Hersteller	Abk.	Gitterkonst.		V(EZ) <sup>a</sup>	Kristallitgröße <sup>b</sup>		Partikelgröße <sup>c</sup>
		[Å]			[nm]		
		a	c	(100)	(001)	[nm]	
Plasmachem, 20 nm	PC1	3,114	4,984	41,86	21	23	
Plasmachem, 20 nm	PC2	3,111	4,979	41,74	22	20	
Plasmachem, 20 nm	PC3	-	-	-	-	-	30-70
IoLiTec, 40-50 nm	ILT1	3,114	4,984	41,85	22	24	30-50
IoLiTec, <50 nm	ILT2	3,115	4,988	41,92	16	22	30-40
Plasmachem, 25-50 nm	PC4	3,113	4,982	41,81	48	49	50-100
H.C. Starck, 0,8-1,8 µm	HC	3,111	4,980	41,76	54	62	800-1700

<sup>a</sup> Volumen Elementarzelle (EZ) für hexagonales Kristallsystem:  $V(EZ) = \frac{1}{2}a^2\sqrt{3}c$

<sup>b</sup> bestimmt mit Rietveld-Verfeinerung (XRD)

<sup>c</sup> bestimmt mit Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In Tabelle 5.1 sind die mit XRD bestimmten Gitterkonstanten für die verschiedenen AlN-Pulver aufgeführt. Die meisten AlN-Proben zeigen keine signifikante Abweichung von den in der Literatur beschriebenen Gitterkonstante. Die Pulver ILT1 und ILT2 zeigen eine geringfügig größeres Volumen der Elementarzelle (+0,2 % bzw. +0,3 %) gegenüber Literaturwerten für mikrokristallines AlN (41,77 Å) [26]. Eine größere Volumenzunahme der Elementarzelle, wie sie bei 10 nm großen AlN-Kristalliten berichtet wurde (+0,8 %) [75], kann jedoch für die untersuchten Pulver nicht nachvollzogen werden. Die Nanopulver zeigen eine deutliche Linienverbreiterung aufgrund von Korngrößeneffekten, Mikroverzerrungen und Oberflächeneffekten (vgl. auch Tabelle 4.7, S. 47). Das submikro-AlN, sowie das gröbere Nanopulver von Plasmachem (PC4) zeigt eine geringere Linienverbreiterung. Die mit Rietveld-Verfeinerung ermittelten Kristallitgrößen,

also der volumetrisch gemittelten Durchmesser kristallographisch kohärent streuender Teilchen (Domänen), sind in Tabelle 5.1 den elektronenmikroskopisch bestimmten Korngrößen gegenübergestellt. Für die Nanopulver liegt die Kristallitgröße in dem Bereich von 16 nm (ILT2) bis ca. 50 nm (PC4). Die Kristallitgrößenbestimmung von Nanoteilchen ist jedoch nicht trivial, da sich die Diffraktogramme nur schlecht mit den vorhandenen Strukturmodellen beschreiben lassen und der errechnete Wert stark vom gewählten Modell abhängt. Deshalb sollen diese Werte nur als Richtwerte verstanden werden. Details zur Realstrukturanalyse sind im Abschnitt 4.4 (S. 46) zusammengefasst. Die Kristallitgröße liegt für das Submikropulver mit 54 nm in Richtung (100) bzw. 62 nm in Richtung (001) ebenfalls im Nanometer-Bereich, jedoch bilden diese Kristallite Körner mit Submikro-Größe (vgl. Abbildung 4.11d, S. 53). Der Kristallhabitus, also das Größenverhältnis der Flächen eines Kristalls, ist nach röntgenographischen Untersuchungen für die Pulver PC1, PC2, ILT1, ILT2 und PC4 isometrisch, und für HC kurzprismatisch. Diese Ergebnisse sind identisch mit den Beobachtungen der AlN-Partikel im Elektronenmikroskop. Die Partikelgröße ist für alle Pulver aufgrund der Bildung von Agglomeraten größer als die röntgenographisch ermittelte Kristallitgröße.

Die im IR-Spektrum beobachtete Al–N-Bande ( $\sim 710\text{ cm}^{-1}$ ) für die Nanopulver ist in guter Übereinstimmung mit der charakteristischen Al–N-Streckbande des w-AlN. Die Schwingungsbande ist in nanokristallinem AlN zu höheren Wellenzahlen verschoben (mikrokristallin:  $665\text{ cm}^{-1}$ ) [173, 180, 181]. Die Bande bei  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$  kann durch eine Überlagerung mit den von Li et al. beschriebenen Fröhlich-Moden erklärt werden [180]. Da die Kristallite eine Größe haben, die geringer als die Wellenlänge des Lichts ist, kommt es zur Entstehung einer Reihe von Absorptionsmaxima zwischen der transversalen und longitudinalen optischen Bande [180]. Aufgrund von Kristallitgrößenverteilung, unterschiedlichen Kornformen, den Einflüssen von Defekten und Oberflächen, sowie Fröhlich-Moden höherer Ordnungen kommt es daher zu der beobachteten Verbreiterung dieser Absorptionsbande. Die Al–O- ( $800$  bis  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) und OH-Schwingungen ( $3000$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$ ) bestätigen, die Existenz von Aluminiumhydroxiden. Es können jedoch keine charakteristischen Schwingungen identifiziert werden, die auf ein kristallines Aluminiumhydroxid bzw. -oxidhydroxid (Bayerit, Böhmit, Nordstrandit, usw.) hinweisen. Bremsstrahlen-angeregte Auger-Elektronenspektroskopie (AES)-Untersuchungen von Liao et al. zeigen, dass sich an Luft bei Raumtemperatur eine amorphe Schicht mit der Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auf AlN-Partikeln bildet [182]. Dalmau et al. beobachteten, dass die Zusammensetzung der Hydroxide auf AlN, welches über Wochen Luft ausgesetzt wurde, eher  $\text{AlOOH}$  entsprechen [183]. Die Position der OH-Bande ( $3460\text{ cm}^{-1}$ ) ist charakteristisch für Pseudoböhmit, welches sich durch langsame Umwandlung aus amorphen Aluminiumoxidhydroxid in eine schlecht geordnete Substanz mit einer stark gestörten Anordnung von Doppelschichten mit der Zusammensetzung  $\text{AlOOH}$  bildet [184]. Die breite Schulter bei  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  (PC1, PC2, ILT1) kann ebenso in den IR-Spektren von Pseudoböhmit gefunden werden. Die charakteristische Bande des Pseudoböhmit bei  $1130\text{ cm}^{-1}$  wird jedoch in den aufgenommenen IR-Spektren nicht gefunden und auch die XRD-Daten (vgl. Abbildung 4.3a, S. 42) geben keinen Hinweis auf eine teilkristalline Substanz. Es kann daher geschlossen werden, dass die Aluminiumhydroxide eine Zusammensetzung zwischen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{AlOOH}$  haben und vollständig im amorphen Zustand vorliegen. Beim submikrokristallinen Pulver HC ist die Intensität der Banden zwischen  $800$  bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  (Fröhlich-Moden des AlN und Al–O-Schwingungen) und die OH-Bande geringer. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich um kein nanokristallines AlN (keine Fröhlich-Moden) handelt und der Hydrolysegrad wesentlich kleiner ist.

Die mit NMR beobachteten  $\text{AlO}_6$ - (4 ppm) und  $\text{AlO}_5$ -Umgebungen (38 ppm) können in Übereinstimmung mit den anderen Analysemethoden (XRD, FTIR, EA) einer amorphen Al–O–H-Phase zugeordnet werden. Der kleine Peak der  $\text{AlO}_6$ -Umgebung für submikrokristallines gibt Hinweis auf einen nur geringen Anteil an Aluminiumhydroxid, was durch die Sauerstoffanalysen

(1,58 ± 0,01 Ma%) bestätigt wird.

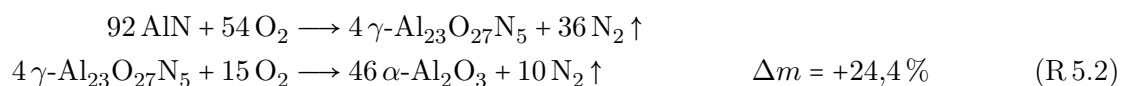
## 5.1.2 Thermisches Verhalten

### 5.1.2.1 Nano-AlN

Der Masseverlust beim Tempern von nano-AlN unter Luft (siehe Abschnitt 4.9.1, S. 62) ist auf die Zersetzung der amorphen Hydroxide, die sich durch Hydrolyse auf den feinen AlN-Partikeln gebildet haben, zurück zu führen (vgl. Abschnitt 4.7, S. 57). Oberflächlich adsorbiertes Wasser wird bereits bei geringen Temperaturen (<100 °C) abgegeben. Bei höheren Temperaturen mit einem Maximum von 210 °C (siehe Abbildung 4.20b, S. 63) werden die Aluminiumhydroxide zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zersetzt [185–188]. Typischerweise beginnt die Zersetzung der Hydroxide in Luft bei einer Heizrate von 10 K/min bei 180 °C [189], jedoch startet die Reaktion bei dem sehr feinen AlN-Pulver bereits bei niedrigeren Temperaturen. Die Bildung mehrerer Zwischenphasen bei der Zersetzung und Umwandlung zu Korund wurde durch verschiedene Autoren untersucht [186, 187]. Für amorphes Al(OH)<sub>3</sub> wurde die Abgabe von adhäsiv gebundenen Wasser bei 130 °C und bei 250 bis 300 °C die Umwandlung von Al(OH)<sub>3</sub> zu amorphem Aluminiumoxid beobachtet, welches bei Temperaturen ab 770 °C zu γ-, θ- und schließlich zu α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umgesetzt wird [187]. Unter der Annahme einer vollständigen Zersetzung des Aluminiumhydroxid zu Aluminiumoxid nach Reaktion R 5.1 (Δ*m* = -34,6 %) und Vernachlässigung von adsorbiertem Wasser, ergibt sich aus der beobachteten Masseabnahme von 6,7 % ein Anteil von 19,4 mol% Al(OH)<sub>3</sub> im Ausgangspulver, was einem Sauerstoffgehalt von 11,9 Ma% entspricht.



Der mittels EA ermittelte Sauerstoffwert liegt mit 14,0 Ma% (vgl. Tabelle 4.2, S. 40) etwas höher, da vermutlich ein Teil der amorphen Hydroxide mit der Summenformel AlOOH vorliegen, wie es von Bowen et al. bei der Zersetzung von AlN in wässriger Umgebung beobachtet wurde [190]. Die Masseabnahme bei der Zersetzung von AlOOH → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beträgt lediglich 15,0 %, weshalb eine größere Stoffmenge an Hydroxid zu dem Masseverlust beiträgt, als es bei reinem Al(OH)<sub>3</sub> der Fall wäre. Geht man davon aus, dass die Hydroxidschicht auf den AlN-Partikeln lediglich mit der Summenformel AlOOH vorliegt, ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 23,8 Ma% im AlN-Pulver. Unter der Annahme, dass der gemessene Sauerstoffgehalt vollständig auf amorphe Hydroxide und die Masseabnahme lediglich auf dessen Zersetzung zurück zu führen ist, ergibt sich ein Al(OH)<sub>3</sub>:AlOOH-Verhältnis von 2,86:1 (ungefähre Zusammensetzung: AlO<sub>0,16</sub>(OH)<sub>2,48</sub>). Es ist jedoch zu beachten, dass der Anteil an oberflächlich adsorbiertem Wasser, welches bei relativ niedrigen Temperaturen abgegeben wird, einen weiteren Anteil an dem Masseverlust hat. Weiterhin ist es möglich, dass die Masseabnahme von der Massezunahme durch die Oxidation des AlN ab 600 °C überdeckt wird. Die Oxidation läuft nicht direkt ab, sondern es bildet sich zunächst eine oder mehrere Zwischenphasen, vermutlich γ-AlON (siehe Reaktion R 5.2) [191] oder δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (siehe Reaktion R 5.3) [192, 193]. Auf Grundlage des errechneten Hydroxidgehalts ergibt sich eine theoretische Endmasse von 113,0 % für die vollständige Reaktion von AlN (80,6 mol%) zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die experimentell beobachtete Endmasse (110,1 %) ist etwas geringer, was sich aus den oben beschriebenen Unsicherheiten bei der Zusammensetzung und dem Anteil der Hydroxide ergibt.

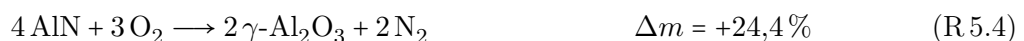




Die Phasenanalyse XRD nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ergibt für nanokristallines AlN-Pulver (PC2) ein Phasengemisch aus 69 Ma% Korund, sowie 31 Ma%  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  /  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Da von den Übergangsoxiden bisher keine Einkristalle hergestellt wurden, sind die Strukturen nur wenig verstanden. Außerdem ähneln sich die Gitterkonstanten der verschiedenen Phasen, sodass eine sichere Bestimmung des Übergangsoxids mit XRD nicht möglich ist. Eine Untersuchung zum Oxidationsverhalten von AlN zeigt, dass sich diese beiden Phasen ( $\theta$ ,  $\delta$ ) bei Temperaturen  $\geq 1050^\circ\text{C}$  bilden [194]. Eine dynamisch-thermische Studie (10 K/min) legt dar, dass sich diese Zwischenoxide bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,35 MPa erst ab einer Temperatur von  $1270^\circ\text{C}$  vollständig in Korund umwandeln [192]. Da das Oxidationsverhalten von AlN von der Partikelgröße abhängt, kann bei dem nano-AlN die Oxidation zu Korund bereits bei  $1200^\circ\text{C}$  geschehen, jedoch aufgrund der dynamischen Bedingung (10 K/min) nicht vervollständigt werden.

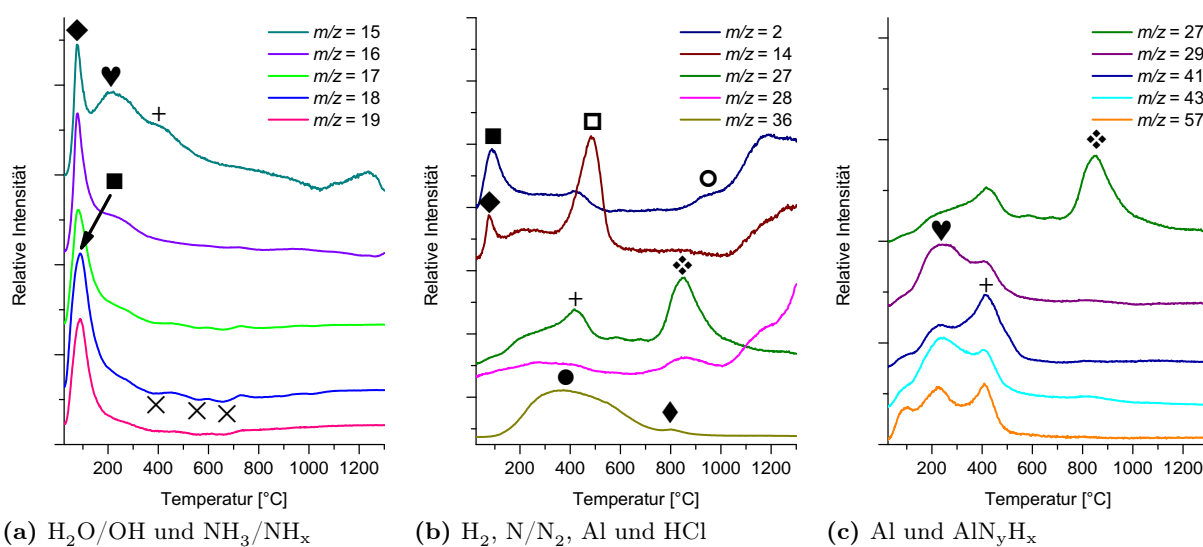
Die Zersetzung der Hydroxide beim Tempern in Argon geschieht ebenfalls zweistufig, nämlich mit Maxima bei  $130^\circ\text{C}$  (Abgabe von adsorbiertem Wasser) und  $200^\circ\text{C}$  (Zersetzung von Hydroxiden). Liao et al. beobachteten, dass beim Erhitzen von AlN in Argon bereits bei  $100^\circ\text{C}$  die amorphe  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schicht auf AlN zu  $\text{AlOOH}$  teilweise entwässert wird [182]. Die Verschiebung der Al-N-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen in den IR-Spektren nach dem Tempern von nano-AlN bei  $200^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  (siehe Abbildung 4.17, S. 60) kann durch Kornwachstum erklärt werden, was durch die XRD-Analysen bestätigt wird. Die verringerte Intensität und Verschiebung der Al-O-Bande zu größeren Wellenzahlen zeigen eine strukturelle Umordnung an. Da in den Diffraktogrammen keine neue kristalline Phase gefunden werden kann, wird geschlossen, dass bis  $400^\circ\text{C}$  eine Zersetzung der amorphen Anteile zu amorphen Oxiden, wie es von Sato et al. beschrieben wurde, stattfindet [187].

Nach der thermischen Behandlung bei der Endtemperatur ( $1300^\circ\text{C}$ ) und Abkühlen auf Raumtemperatur besteht das Pulver aus 78 Ma% w-AlN und 22 Ma%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $a = 7,9106 \text{ \AA}$ ). Der theoretisch errechnete  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (19,4 Ma%), der sich aus der beobachteten Masseabnahme von 6,1 % (entspricht 17,6 mol%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  im Ausgangsmaterial) unter Annahme von Reaktion R 5.1 ergibt, ist ähnlich dem mittels XRD berechneten Gehalt. Daraus lässt sich ein Sauerstoffgehalt von 10,8 Ma% im Ausgangspulver berechnen. Das fehlende  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bzw. die Abweichung des Sauerstoffgehalts vom Ausgangspulver deutet wiederum darauf hin, dass ein kleiner Anteil der amorphen Hydroxide mit der Summenformel  $\text{AlOOH}$  vorliegen. Aus dem Sauerstoffgehalt des nano-AlN und der Masseabnahme ergibt sich damit ein  $\text{Al}(\text{OH})_3\text{:AlOOH}$ -Verhältnis von 1,54:1 (ungefähre Zusammensetzung:  $\text{AlO}_{0,24}(\text{OH})_{2,21}$ ). Es ist zu vermuten, dass die Hydroxidzersetzung bei  $720^\circ\text{C}$  nicht abgeschlossen ist und von der Massezunahme bis zur Maximaltemperatur überlagert wird. Da das verwendete Argon nur eine Reinheit von 99,996 % besitzt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein geringer Teil des AlN bei Temperaturen ab  $750^\circ\text{C}$  zu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach Reaktion R 5.4 oxidiert wird.



Nach der Temperung im Vakuum bei  $1300^\circ\text{C}$  und dem Abkühlen wurden 71 Ma% w-AlN und 29 Ma%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $a = 7,913 \text{ \AA}$ ) nachgewiesen. Unter der Annahme, dass der Masseverlust von 7,3 % lediglich auf die Zersetzung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (nach Reaktion R 5.1) zurück zu führen ist, ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 13,0 Ma% im Ausgangspulver. Der molare  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteil müsste dann jedoch um 24 % geringer sein, als tatsächlich mittels Phasenanalyse bestimmt wurde. Es wird daher vermutet, dass die Zusammensetzung der Hydroxidschicht nicht  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , sondern

einer Mischung aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{AlOOH}$  entspricht. Es ergibt sich unter Einberechnung des tatsächlich beobachteten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (29 Ma%) ein Verhältnis von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : $\text{AlOOH}$  von 4:3 (ungefähre Zusammensetzung:  $\text{AlO}_{0,43}(\text{OH})_{2,14}$ ). Die Berechnung setzt jedoch voraus, dass der Masseverlust durch keine anderen Ereignisse, z.B. Abgabe von adsorbierten Molekülen (z.B. Wasser) verursacht wird. Es lässt sich unter dieser Annahme ein Sauerstoffgehalt von 16,1 Ma% im AlN-Pulver abschätzen. Der errechnete Sauerstoffgehalt ist um einige Prozent höher, als bei der thermischen Behandlung in Luft, da die Zersetzung vollständig abläuft und nicht durch Massezunahme ab 600 °C (Oxidation zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) überlagert wird. Der mit EA bestimmte Sauerstoffgehalt (vgl. Tabelle 4.2, S. 40) ist ca. 2% geringer. Da die Untersuchung im Vakuum jedoch mehrere Monate nach der Sauerstoffanalyse durchgeführt wurde und das Pulver nicht unter Schutzgas gelagert wurde ist der Sauerstoffgehalt erhöht. Eine frühere Untersuchung des Pulvers zum thermischen Verhalten in Vakuum ( $\Delta m = -6,6\%$ ) ergibt ein  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : $\text{AlOOH}$ -Verhältnis von 2,55:1 (ungefähre Zusammensetzung:  $\text{AlO}_{0,17}(\text{OH})_{2,44}$ ), was in besserer Übereinstimmung mit der Messung in Luft und Argon ist.

(a)  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$  und  $\text{NH}_3/\text{NH}_x$ (b)  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}/\text{N}_2$ ,  $\text{Al}$  und  $\text{HCl}$ (c)  $\text{Al}$  und  $\text{AlN}_y\text{H}_x$ 

**Abb. 5.1:** Entgasungen beim Aufheizen von nano-AlN (PC2). (a) Wasser- und Ammoniakfragmente, (b) Wasserstoff, Stickstoff, Aluminium und Chlorwasserstoff und (c) Aluminium und Al-N-H-Fragmente. Die MS-Spektren sind zum besseren Vergleich einheitenlos aufgetragen und Untergrund-korrigiert mit der Leermessung (vgl. hellgraue Messkurve in Abbildung 4.24, S. 66). Aufgrund der Kontamination des Rezipienten bei der Leermessung kommt es zu den mit  $\times$  markierten Artefakten. Die Erklärung der Symbole und Entgasungserscheinungen sind in Tabelle 5.2 gegeben.

In der Abbildung 5.1 sind die Massenspektren, die während der Temperung bei 25 bis 1300 °C (10 K/min) aufgenommen wurden, dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden einige Masse-Ladungsverhältnisse, die einen ähnlichen Verlauf zeigen und der gleichen Entgasung zugeordnet werden können in einem gemeinsamen Diagramm aufgetragen. Die Maxima der Entgasungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Da die Massenspektren für die  $m/z$ -Verhältnisse 15 bis 19 einen ähnlichen Verlauf zeigen, wurden die zwei Massen 17 und 18 gegeneinander aufgetragen, um mögliche Quellen für die Entgasung zu identifizieren (siehe Abbildung 5.2a). Die Kurve zeigt einen schleifenförmigen Verlauf. Es kann daraus geschlossen werden, dass das Massenspektrum für  $m/z = 17$  nicht alleine durch das Fragment OH, welches aus einem Wassermolekül ( $m/z = 18$ ) entsteht, verursacht wird. Als weitere Quelle wird  $\text{NH}_3$  in Betracht gezogen, womit auch die weiteren Masse-Ladungsverhältnisse 15 bis 17 ( $\text{NH} \dots \text{NH}_3$ ) erklärt werden können. Der hohe Masseverlust beim Aufheizen von nano-AlN (Abbildung 4.22a, S. 65) und der scharfe Peak für  $m/z = 17-19$  (OH und  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 2 ( $\text{H}_2$ ) bei 90 °C (■) werden durch die Abgabe von oberfläch-

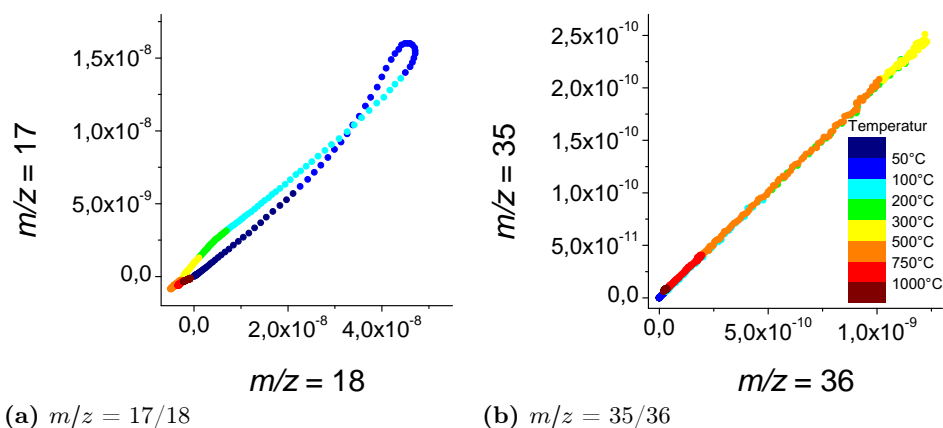
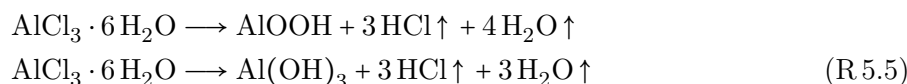
**Tab. 5.2:** Ausgasungen von nano-AlN und Probe FP-AN22 beim Aufheizen (Erklärung zu Abbildungen 5.1 und 5.4).

	Temperatur [°C]		<i>m/z</i>	Fragment(e)	Reaktion, Entgasung
	PC	AN22			
◆	80	85	15-17, 14	NH <sub>3</sub> /NH <sub>x</sub> , Al, N	Abgabe adsorbierter NH <sub>3</sub> , Zersetzung Al-NH <sub>x</sub> -Verbindungen
■	90	100	17-19, 2	OH, H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub>	Abgabe adsorbiertes Wasser
-	ab ~100	ab ~ 110	17-19, 2	OH, H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub>	Zersetzung Al(OH) <sub>3</sub> und AlCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
♣		160-180	2, 15, 17-19, 27, 43, 57	H <sub>2</sub> , NH, OH, H <sub>2</sub> O, Al, AlN <sub>y</sub> H <sub>x</sub>	Zersetzung Al-NH <sub>x</sub> -Verbindungen
♥	220-250	210-240	15, 27, 29, 30, 41, 43, 55-57	NH, Al, AlN, AlN <sub>y</sub> H <sub>x</sub>	Zersetzung Al-NH <sub>x</sub> -Verbindungen
♠		320-340	27, 41, 43, 55-57	Al, AlN, AlN <sub>y</sub> H <sub>x</sub>	Zersetzung Al-NH <sub>x</sub> -Verbindungen
●	370-410	370-380	35-38, 2	Cl, HCl, H <sub>2</sub>	Zersetzung AlCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
+	410-420	410-420	2, 15, 27, 29, 41, 43, 55-57	H <sub>2</sub> , NH, Al, AlN, AlN <sub>y</sub> H <sub>x</sub>	Zersetzung Al-NH <sub>x</sub> -Verbindungen
□	490	440	14	N	
-	ab 790	ab 570	2	H <sub>2</sub>	
◆	800		35-38	Cl, HCl	Zersetzung Cl-Verbindungen
❖	830-850	900	27, 29, 43	Al, AlH <sub>2</sub> , AlNH <sub>2</sub>	Zersetzung Al-NH <sub>x</sub> -Verbindungen
○	950	940	2	H <sub>2</sub>	
-	ab 1010	ab 1010	14, 28	N, N <sub>2</sub>	
★		1230	14, 15, 28	N, NH, N <sub>2</sub>	

lich adsorbiertem Wasser und der beginnenden Zersetzung der Hydroxide (vgl. FTIR-Messungen, Abschnitt 4.7, S. 57) erzeugt. Die ebenso scharfen Peaks für  $m/z = 15-17$  (NH<sub>x</sub>) bei 80 °C (◆) zeigen die Zersetzung von Al-NH<sub>x</sub>-Verbindungen und die Abgabe von oberflächlich adsorbiertem Ammoniak an. Dieser fragmentiert zum Teil und kann daher auch bei  $m/z = 1$  (H), 2 (H<sub>2</sub>) und 14 (N) detektiert werden. Die Zersetzung der Hydroxide verläuft langsam in einem weiten Temperaturbereich bis mehrere hundert °C. Die Summe der Ionenströme für  $m/z = 17+18$  ergeben im Temperaturbereich bis 200 °C 90 % der Gesamtintensität des Ionenstroms und sind damit die größte Entgasung. Bis 660 °C sinkt der Ionenstrom für die  $m/z$ -Verhältnisse 17-19 weiter, was mit der weniger intensiven Masseabnahme ( $\Delta m = 2,7\%$ , siehe Abbildung 4.22a, S. 65) verbunden ist. Es wird vermutet, dass sich bis 200 °C hauptsächlich das Al(OH)<sub>3</sub> zu AlOOH ( $\Delta m = -34,6\%$ , 1 mol H<sub>2</sub>O↑) und bis ~660 °C langsam das AlOOH ( $\Delta m = -15,0\%$ , 0,5 mol H<sub>2</sub>O↑) zersetzt (siehe Reaktion R.5.1). Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit Röntgenphoto-



elektronenspektroskopie (XPS)-Messungen zur thermischen Zersetzung der Oberflächenschicht auf Aluminiumnitrid [183]. In einem weiten Temperaturbereich mit Maxima bei 220 bis 250 °C werden weitere Al-N-H-Verbindungen (z.B. Imide und Amide) freigesetzt, was sich in den  $m/z$ -Verhältnissen 15 (NH), 27 (Al), 29 (AlH<sub>2</sub>), 30 (AlH<sub>3</sub>), 41 (AlN), 43 (AlNH<sub>2</sub>), 55 (AlN<sub>2</sub>), 56 (AlN<sub>2</sub>H) und 57 (AlN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) durch deutliche Peaks (♥) zeigt. Vermutlich wurden diese Verbindungen durch Verunreinigungen bzw. unvollständiger Umsetzung während der Nanopulver-Synthese, sowie nachträglichen Reaktionen des AlN gebildet. Bei höheren Temperaturen mit einem Maximum bei 410 bis 420 °C zeigen die Ionenströme für  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>), 15 (NH), 27 (Al), 29 (AlH<sub>2</sub>), 41 (AlN), 43 (AlNH<sub>2</sub>), 55 (AlN<sub>2</sub>), 56 (AlN<sub>2</sub>H) und 57 (AlN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) intensive Signale (♣). Diese Signale werden als weitere Zersetzung stabilerer Al-N-H-Verbindungen interpretiert. Bei einer Temperatur von 830 bis 850 °C zeigt das Massenspektrum für  $m/z = 27$  (Al), 29 (AlH<sub>2</sub>) und 43 (AlNH<sub>2</sub>) einen weiteren intensiven Peak (♠) der Zersetzung von Al-N-H-Verbindungen. In einem weiten Temperaturbereich (50 bis 1000 °C) mit einem Maximum von ~370 bis 410 °C können intensive Signale für die  $m/z$ -Verhältnisse 36 und 38 (HCl), sowie 35 und 37 (Cl) festgestellt werden (●). Das Verhältnis der  $m/z$ -Signale = 35/37 (73,7:26,3) entspricht im gesamten Temperaturbereich nahezu dem natürlichen Isotopenverhältnis für die beiden stabilen Chlorisotope <sup>35</sup>Cl und <sup>37</sup>Cl, sodass weitere Quellen ausgeschlossen werden können. Beim Erhitzen spaltet Aluminiumchlorid-Hexahydrat nach Reaktion R 5.5 Wasser und HCl ab. Das HCl fragmentiert zum Teil in Cl und H, welches mit einem weiteren Proton (H) reagiert die Probe als H<sub>2</sub> verlässt. Es ergibt sich ein Fragmentierungsverhältnis <sup>35</sup>Cl : H<sup>35</sup>Cl von 1:5 (siehe Abbildung 5.2b). Die entstandenen Hydroxide wandeln sich nach den Reaktion R 5.1 weiter zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um.



**Abb. 5.2:** Massenspektren von nano-AlN (PC2) beim Aufheizen im Vakuum (10 K/min) für (a) die Fragmentverhältnisse 17/18 und (b) die Fragmentverhältnisse 35/36. Die Färbung der einzelnen Datenpunkte geben die Temperatur in °C wieder.

Diese Zersetzung kann jedoch aufgrund der geringeren Menge gegenüber den ursprünglich vorhandenen Hydroxiden anhand der Spektren nicht als einzelnes Entgasungsereignis nachvollzogen werden. Bei einer Temperatur von 800 °C ist ein weiteres Maximum für  $m/z = 35-38$  erkennbar (♦), was durch die Zersetzung stabilerer chlorhaltiger Substanzen verursacht wird. Bis ~1000 °C können für eine Vielzahl zusätzlicher  $m/z$ -Verhältnisse signifikante Signalauslässe nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass diese auf die Entgasung und starken Fragmentierungen von Verbindungen (Al-N±H, Al-O±H, Cl-O, etc.) zurück zu führen sind, welche weitere Indizien für die hohe Verunreinigung des Nanopulvers sind. Die Freisetzung von N bei 490 °C (□) und N/N<sub>2</sub> ab

1010 °C kann mit keinem der genannten Entgasungsereignisse korreliert werden. Bei Temperaturen über 700 °C können neben den beschriebenen Entgasungen keine signifikanten Abweichungen der Ionenströme von der Leermessung nachgewiesen werden.

### 5.1.2.2 Submikro-AlN

Der geringere Masseverlust beim Tempern in Luft gegenüber dem nano-AlN-Pulver (PC2) bestätigt den geringeren Hydrolysegrad des submikro-AlN-Pulvers (HC). Der daraus berechnete Sauerstoffgehalt beträgt 1,1 Ma% (bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) bzw. 2,1 Ma% (bei  $\text{AlOOH}$ ). Aufgrund der höheren Korngröße beginnt die Oxidation erst 70 K höher und kann bis zur Endtemperatur (1200 °C) nicht vervollständigt werden. Die Ergebnisse der Phasenanalyse (88 Ma% Korund und 12 Ma% AlN) ergeben eine größere theoretische Massenzunahme von 18,3 %. Es ist zu vermuten, dass während des Abkühlvorgangs ein weiterer Teil AlN oxidiert wurde und somit die tatsächliche Massenzunahme größer, als beim Erreichen der Maximaltemperatur ist. Eine Studie zur isothermen Oxidation von AlN bei 1250 °C bestätigt, dass erst nach über 2 h die Umwandlung in Korund mit der theoretischen Massenzunahme von 24,4 % vervollständigt werden kann [192]. Die DTA-Kurve, sowie die Ergebnisse der Phasenanalyse geben keinen Hinweis auf die Bildung von Übergangsoxiden.

Da die Masseabnahmerate beim Tempern in Argon bereits bei 125 °C ihr Maximum erreicht, wird vermutlich hauptsächlich adsorbiertes Wasser abgegeben. Durch die alleinige Wasserabgabe ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 0,9 Ma%. Geht man hingegen davon aus, dass ausschließlich oberflächliche Hydroxide zersetzt werden, ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 0,7 Ma% ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) bzw. 1,4 Ma% ( $\text{AlOOH}$ ). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kann neben w-AlN keine kristalline Phase identifiziert werden. Es ist zu vermuten, dass sich die Zwischenphasen, die durch die Hydroxidzerersetzung gebildet wurden, bei höheren Temperaturen wieder zersetzen.

Auch nach der thermischen Behandlung des submikro-AlN im Vakuum bei 1300 °C kann neben w-AlN keine weitere Phasen mit Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Der berechnete Sauerstoffgehalt im Ausgangspulver beträgt 1,8 Ma% (nur  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), was in guter Übereinstimmung mit dem mittels EA bestimmten Wert (1,6 Ma%) ist.

Im Vergleich zum nano-AlN-Pulver zeigt das submikrokristalline AlN-Pulver (HC) nur geringe Entgasungen (max. Intensität korrigierter TIC =  $1,4 \cdot 10^{-9}$  A). Diese können ebenfalls auf die Abgabe von adsorbiertem Wasser und Ammoniak, sowie der Zersetzung von Hydroxiden ( $m/z = 17-19$ ) zurück geführt werden. Das Pulver zeigt im Gegensatz zu dem nano-AlN nahezu keine Verunreinigungen durch andere Verbindungen.

## 5.2 Charakterisierung der Schock-behandelten Pulver

### 5.2.1 Chemische Zusammensetzung und Phasengehalt

Aus den Ergebnissen der Phasenanalyse wurden die Sauerstoffgehalte der geschockten Proben abgeschätzt und den gemessenen Werten der Elementaranalyse (EA) gegenübergestellt (siehe Tabelle 5.3).

Die mittels Phasenanalyse (XRD) berechneten Sauerstoffgehalte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ -AlON, AlON-27R) sind für die Schock-behandelten Proben wesentlich niedriger, als die mit EA bestimmten Werte, was auf nicht kristalline sauerstoffhaltige Phasen hinweist. Es ist daher zu vermuten, dass das sehr feine w-AlN (Anteil je nach Umwandlungsgrad w-AlN  $\rightarrow$  rs-AlN) nach der Schocksynthese hydrolysiert und erneut eine amorphe Hülle (Al-O-H) um die Partikel bildet. Ein weitere Möglichkeit, die den Sauerstoffdefizit erklären würde, ist die Bildung von Aluminiumoxynitridgläsern (Al-O-N). Für die Probe FP-AN20 wurde ein amorpher Anteil von  $11,8 \pm 0,5$  Ma% bestimmt. Unter der Annahme, dass es sich dabei ausschließlich um amorphes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oder  $\text{AlOOH}$  handelt,

ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 7,3 Ma% bzw. 6,3 Ma%, woraus sich ein Gesamtsauerstoffgehalt  $O_{\text{kristallin+amorph}}$  von 11,4 bis 12,4% ergibt. Dieser Sauerstoffgehalt liegt näher an den Werten, die mit EA für die geschockten Pulver gemessen wurden. Die weitere Abweichung kann mit Fehlern bei der quantitativen Phasenanalyse (siehe Abschnitt 4.4.2, S. 50) bzw. schwankenden Anteilen der amorphen Phase je nach Synthesebedingungen erklärt werden.

**Tab. 5.3:** Chemische Analyse von geschockten nano-AlN-Proben mit Heißgasextraktion (O), Ionenchromatographie (Cl<sup>-</sup>), EDX-Analyse und berechnet aus der Röntgenphasenanalyse (XRD).

Probe	Ausgangspulver	Sauerstoff [Ma%]		Chlor [Ma%]		EDX				
		O	XRD	Cl <sup>-</sup>	XRD	Al	N	O	Cl	Si
FP-AN12	submikro-AlN (HC)	2,09 ± 0,03	0,0	-	0,0	-	-	-	-	-
FP-AN22	nano-AlN (PC2)	15,65 ± 0,21 <sup>a</sup>	6,7	0,85	0,2	-	-	-	-	-
FP-AN30	nano-AlN (PC3)	14,10 ± 0,14 <sup>a</sup>	9,6	0,74	0,0	-	-	-	-	-
FP-AN33	nano-AlN (PC3)	14,65 ± 0,21 <sup>a</sup>	5,8	1,32	0,5	ja	ja	ja	ja	nein
FP-AN34	nano-AlN (ILT2)	-	24,7	0,92	0,1	-	-	-	-	-
FP-AN45	nano-AlN (ILT1)	-	27,3	3,84	2,1	-	-	-	-	-

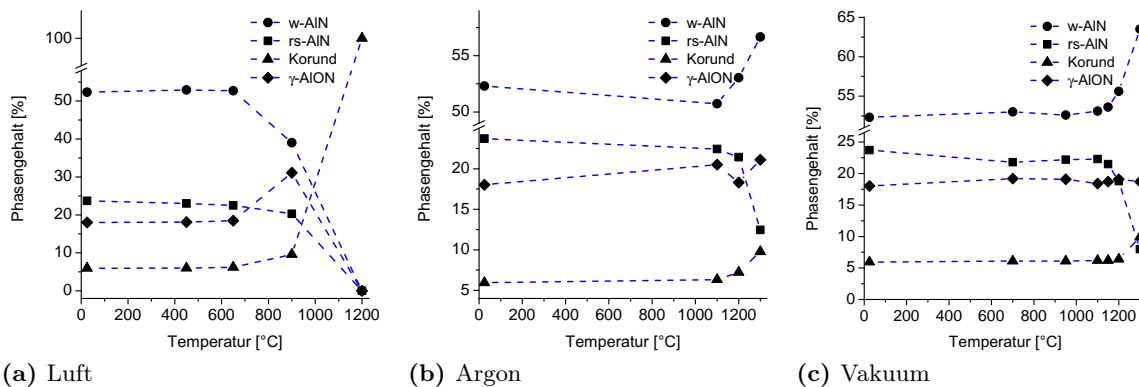
<sup>a</sup> Sauerstoffbestimmung durch Mikroanalytisches Labor Pascher

Weiterhin lassen sich mit Röntgendiffraktometrie in den geschockten nano-AlN-Proben geringe Anteile von Ammoniumchlorid nachweisen (meist unter 1 Ma%, vgl. Tabelle 4.3, S. 43). Im Ausgangspulver konnte zwar keine kristalline Cl-haltige Phase gefunden werden, aber aus den amorphen Chloridverunreinigungen der Nanopulver (1,9 bis 5,1 Ma%, vgl. Tabelle 4.2, S. 40) bilden sich mit Ammoniak (durch Zersetzung des AlN) Ammoniumchlorid. Das aus dem ILT1-Pulver synthetisierte Produkt (FP-AN45) hat mit 3,8 Ma% Chlorid den höchsten Wert, was in der quantitativen Phasenanalyse durch den Nachweis von 3 Ma% NH<sub>4</sub>Cl bestätigt wird. Bei vollständiger Umsetzung des Chlor ergibt sich für die verschiedenen Proben ein theoretischer Phasengehalt von 2,9 bis 7,7 Ma% NH<sub>4</sub>Cl. Da die mit XRD bestimmten Gehalte geringer sind, wird vermutet dass ein Großteil des Chlor weiterhin als amorphe Phase vorliegt. Es ist jedoch zu beachten, dass die Nachweisgrenze für Röntgenbeugung je nach Phase zwischen 1 Ma% und 0,1 Ma% liegt und daher der berechnete NH<sub>4</sub>Cl-Anteil entsprechende Fehler aufweist. Es wurde außerdem gezeigt, dass sich der NH<sub>4</sub>Cl-Gehalt nach 14 bis 16 Monaten verringert hat (siehe Tabelle 5.4), sodass eine langsame Rückwandlung in eine amorphe Phase nach der Schockwellensynthese angenommen werden kann.

### 5.2.2 Thermisches Verhalten

Auch bei der Temperung der Schock-behandelten AlN-Probe FP-AN22 in Luft geschieht die Wasserdesorption wiederum bei Temperaturen <100 °C und die Hydroxidzersetzung erreicht das Maximum bei 200 °C (DTG-Kurve, Abbildung 4.20b, S. 63). Durch die Schockwellensynthese wurden zwar alle Hydroxide und oberflächlich gebundenes Wasser aus dem Pulver entfernt, aber es kommt durch wiederholte Reaktion des in der Probe verbliebenen w-AlN (55 Ma%) mit Luftfeuchtigkeit zur erneuten Bildung von Aluminiumhydroxiden. Der daraus berechnete Sauerstoffgehalt beträgt 4,3 Ma% (Al(OH)<sub>3</sub>) bzw. 8,5 Ma% (AlOOH). Der mit XRD aus den kristallinen Phasen berechnete Sauerstoffgehalt weist eine Differenz von 9,0% zum tatsächlich bestimmten Sauerstoffgehalt (EA) auf (vgl. Tabelle 5.3). Unter Einberechnung von amorphen Hydroxiden, die damit durch die Masseabnahme beim Tempern indirekt nachgewiesen wurden, kann die Sauerstoffbilanz nahezu vollständig erklärt werden. Damit bestätigt sich die Annahme, dass die Schock-behandelten Pulver neben den kristallinen Phasen vor allem aus amorphen Aluminiumhydroxiden zusammengesetzt sind.

Wie in Abbildung 5.3a zu sehen ist, erhöht sich zwischen 650 bis 900 °C signifikant der Anteil an  $\gamma$ -AlON, was vermutlich ein Zwischenprodukt der Oxidation (siehe Reaktion R 5.2) ist und als exotherme Reaktion in der DTA-Kurve erkennbar ist. Andere Zwischenoxide, wie sie z.B. bei reinem AlN-Pulver gefunden werden, können bei keinem Temperaturschritt nachgewiesen werden. Die Gitterkonstante des  $\gamma$ -AlON bei 900 °C ist um 9 % kleiner als bei 25 bis 600 °C, was einem verringerten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von lediglich 13 Ma% (vorher: 35 %, nach [113], vgl. Abbildung 2.3, S. 14) entspricht. Eine andere Erklärung für die kleinere Gitterkonstante ist, dass sich neben dem vorhandenen  $\gamma$ -AlON durch Oxidation des AlN eine  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenphase bildet (Reaktion R 5.4), sodass es zu einer Überlagerung der breiten Reflexe aufgrund der kleinen Kristallitgrößen kommt. Nach dem Aufheizen auf 1200 °C hat sich das Pulver vollständig zu Korund umgesetzt. Auch die Hochdruckmodifikation rs-AlN zeigt keine besondere Oxidationsbeständigkeit gegenüber der Normaldruckmodifikation w-AlN und ist unter oxidativen Bedingungen ebenfalls bis 600 °C stabil. Die Messkurven und ex situ Untersuchungen geben keinen Hinweis darauf, dass die Oxidation des rs-AlN bei höheren Temperaturen im Vergleich zum w-AlN stattfindet.



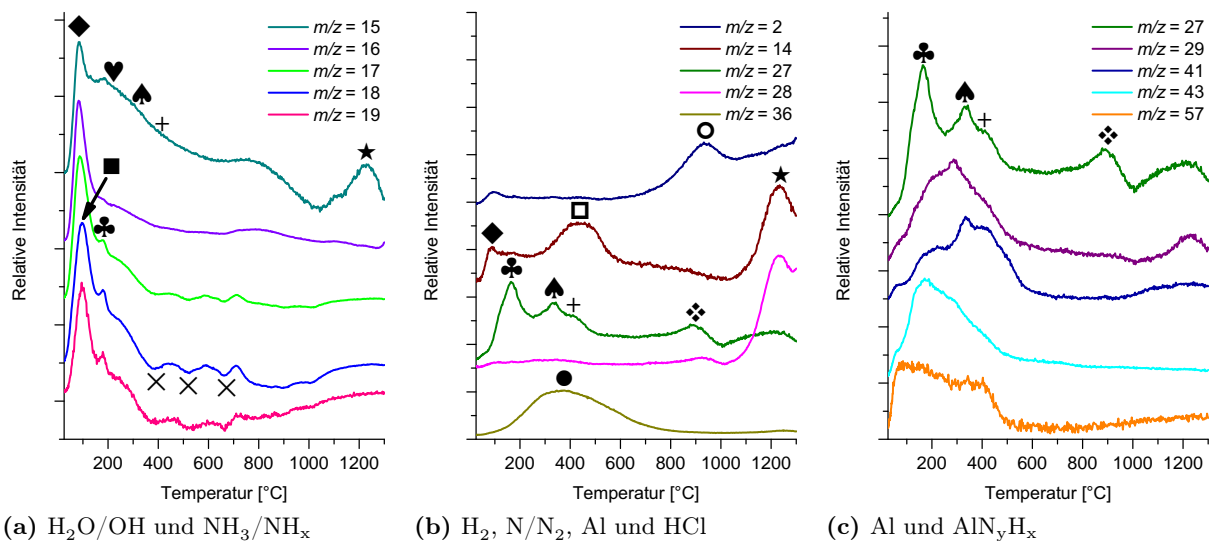
**Abb. 5.3:** Phasengehalte nach dynamisch-thermischer Behandlung (10 K/min) der Probe FP-AN22 und Abkühlen auf RT in (a) Luft, (b) Argon und (c) Vakuum.

Beim Tempern in Argon ergibt sich ein  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt von 8,7 mol% (5,3 Ma% Sauerstoff) bzw.  $\text{AlOOH}$ -Gehalt von 20,0 mol% (10,7 Ma% Sauerstoff), unter der Annahme dass der Masseverlust nur auf die Zersetzung des jeweiligen Hydroxids zurück zu führen ist. Wie auch bei der Messung in Luft, kann mit dieser Annahme, dass eine amorphe  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{AlOOH}$ -Schicht auf den AlN-Partikeln vorliegt, die Differenz zwischen dem Sauerstoffgehalt der kristallinen Phasen (XRD) und dem Gesamtsauerstoffgehalt (EA) von 9 Ma% erklärt werden.

Die Phasenzusammensetzung nach der thermischen Behandlung in Argon (57 Ma% w-AlN, 12 Ma% rs-AlN, 10 Ma% Korund und 21 Ma%  $\gamma$ -AlON) zeigt eine Zunahme der Al-O $\pm$ N-Phasen Korund (+4 Ma%) und  $\gamma$ -AlON (+8 Ma%), sowie eine signifikante Abnahme der Hochdruckmodifikation rs-AlN (-14 mol%). Ab ~1200 °C beginnt sich das rs-AlN in Argonatmosphäre in w-AlN zurück zu wandeln (siehe Abbildung 5.3b). Eine weitere Masseabnahme ab 1100 °C kann nicht sicher erklärt werden, da eine weitere Hydroxidzerersetzung bei solch hohen Temperaturen unwahrscheinlich ist. Da eine Zunahme der Oxidphasen (Korund und  $\gamma$ -AlON) beobachtet wird, ist eine Oxidation durch Sauerstoffverunreinigungen der Argonatmosphäre, wie sie auch für das nanokristalline AlN vermutet wird, anzunehmen. Eine detaillierte Interpretation der Messkurven (TG und DTA) und Zuordnung der einzelnen Reaktionen ist jedoch schwierig, da sich mehrere Effekte überlagern. Es ist letztlich nicht auszuschließen, dass der Masseverlust im Zusammenhang mit der Rückwandlung rs-AlN  $\rightarrow$  w-AlN, z.B. durch Freisetzung von strukturell gebundenen Sauerstoff, steht.

Erklärt sich die Masseabnahme von 2,5 % bis 500 °C beim Tempern im Vakuum allein durch die Zersetzung von Aluminiumhydroxid, entspräche die Masseabnahme einem Gehalt von 9,0 mol%

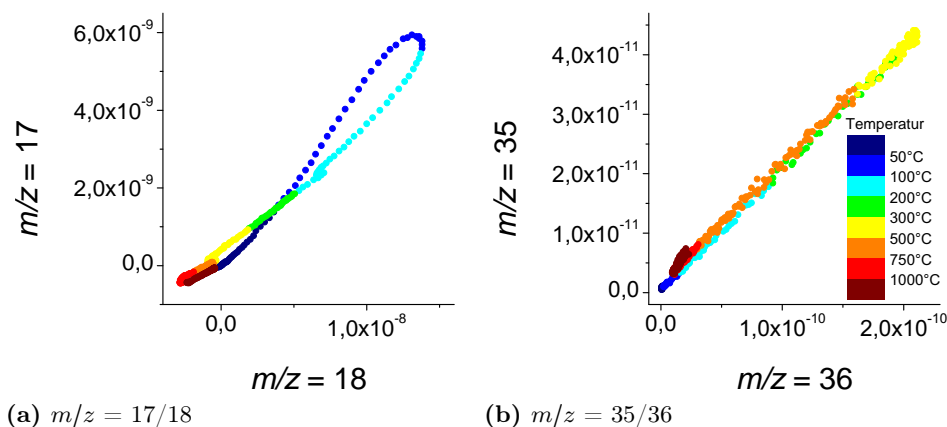
$\text{Al}(\text{OH})_3$ . Jedoch tragen auch die Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (XRD:  $<1 \text{ Ma}\%$ ) und weitere Zersetzungsreaktionen bei moderaten Temperaturen zu der Massezunahme bei. Die Phasengehalte des Schock-synthetisierten Pulvers nach Aufheizen und Abkühlen auf Raumtemperatur bleiben bis  $1100^\circ\text{C}$  nahezu konstant. Bei Temperaturen ab  $1150^\circ\text{C}$  beginnt das rs-AlN in die stabile Form des w-AlN zurück zu wandeln (siehe Abbildung 5.3c). Aufgrund der dynamisch-thermischen Bedingung bleibt ein Teil der Hochdruckmodifikation auch bei der Maximaltemperatur von  $1300^\circ\text{C}$  ( $8,0 \text{ Ma}\%$  rs-AlN) erhalten. Die beobachtete Phasenumwandlung des AlN bei  $1100^\circ\text{C}$  ist in guter Übereinstimmung mit HT-GAXRD-Untersuchungen an  $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ -Schichten. Beim Tempern dieser scheidet sich rs-AlN bei  $885^\circ\text{C}$  aus dem  $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ , welches ebenfalls die Kochsalzstruktur besitzt, aus. Beim weiteren Aufheizen ist die Phasenumwandlung rs-AlN  $\rightarrow$  w-AlN ab  $1140^\circ\text{C}$  zu beobachten [96]. Die beschriebenen Experimente wurden im Vakuum ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ) durchgeführt, sodass ein Vergleich mit der beobachteten Umwandlung des rs-AlN bei  $1100^\circ\text{C}$  in den TG-MS-Messungen im Vakuum ( $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ) gut möglich ist. Ab einer Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  bzw.  $1200^\circ\text{C}$  ist weiterhin ein leichter Anstieg der Gehalte von  $\gamma$ -AlON bzw. Korund nachweisbar. Es ist nicht klar, woraus die Zunahme von  $\gamma$ -AlON resultiert, da die Reaktion von AlN mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erst bei höheren Temperaturen ( $\geq 1560^\circ\text{C}$ ) stattfindet [195]. Bei niedrigeren Temperaturen können Reaktionen aus gasförmigen Ausgangsstoffen, wie sie in CVD-Prozessen beobachtet wurden, zur Bildung von  $\gamma$ -AlON führen [196]. Es kann daher, wie auch beim Tempern in Argon, ein Einfluss der Phasenumwandlung rs-AlN  $\rightarrow$  w-AlN, nicht ausgeschlossen werden.



**Abb. 5.4:** Entgasungen beim Aufheizen der Probe FP-AN22. (a) Wasser- und Ammoniakfragmente, (b) Wasserstoff, Stickstoff, Aluminium und Chlorwasserstoff und (c) Aluminium und Al-N-H-Fragmente. Die MS-Spektren sind zum besseren Vergleich einheitlich aufgetragen und Untergrund-korrigiert mit der Leermessung (vgl. hellgraue Messkurve in Abbildung 4.24, S. 66). Aufgrund der Kontamination des Rezipienten bei der Leermessung kommt es zu den mit  $\times$  markierten Artefakten. Die Erklärung der Symbole und Entgasungserscheinungen sind in Tabelle 5.2 gegeben.

Die Schock-synthetisierten Proben, am Beispiel der Probe FP-AN22, zeigen ein ähnliches Entgasungsverhalten beim Tempern, wie das nano-AlN-Ausgangspulver (siehe Abbildung 5.4). Die meisten Entgasungen finden bei ähnlichen Temperaturen statt, jedoch zeigen die Signale eine verringerte Intensität, was mit der um 60 % geringeren Masseabnahme bis zur Maximaltemperatur korreliert. Die Massenspektren der Fragmente 17 und 18 sind in Abbildung 5.5a gegeneinander aufgetragen. Es kann wie auch beim Ausgangspulver anhand des schleifenförmigen Verlaufs nachgewiesen werden, dass das  $m/z$ -Verhältnis 17 durch eine Überlagerung des OH-Fragments und  $\text{NH}_3$  entsteht, die bei leicht unterschiedlichen Temperaturen entgasen. Die Hauptentgasung

wird ebenso durch die Abgabe des adsorbierten Wasser bei 100 °C (■), der Abgabe von NH<sub>3</sub> bei 85 °C (◆) und der Zersetzung der Hydroxide in einem weiten Temperaturbereich (bis ≥380 °C) gebildet. Das Schock-synthetisierte Pulver besitzt zwar immer noch eine große Oberfläche, sodass Moleküle adsorbiert werden können, jedoch wird weniger Material hydrolysiert, da neben dem reaktiven w-AlN die stabilen Phasen Korund,  $\gamma$ -AlON und das rs-AlN vorliegen, welche nicht mit Wasser reagieren. Das erste Maximum für die Zersetzung der Al-N-H-Verbindungen (Fragmente 2, 15, 17-19, 27, 43, 57) wird gegenüber dem reinen AlN-Pulver bei geringeren Temperaturen (160 bis 180 °C) beobachtet (♣). Weiterhin können Entgasungen von Al-N-H-Fragmenten mit den  $m/z$ -Verhältnissen 27 (Al), 41 (AlN), 43 (AlNH<sub>2</sub>) und 55-57 (AlN<sub>2</sub> bis AlN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) mit Maxima bei Temperaturen von 210 bis 240 °C (♥), 320 bis 340 °C (♠), 410 bis 420 °C (♣) und 900 °C (♠) detektiert werden. Die maximale Intensität für die Fragmente 35-38 (Cl und HCl) ergibt sich bei Temperaturen von 370 bis 380 °C (●). Aus den Fragmenten 35 (<sup>35</sup>Cl) und 36 (H<sup>35</sup>Cl) kann ein Fragmentierungsverhältnis von 1:5 für HCl berechnet werden (siehe Abbildung 5.5b). Diese Entgasung wird wie bei dem Ausgangspulver der Zersetzung amorpher Chloridverbindungen zugeordnet. Die Phasenanalyse der Probe FP-AN22, welche 16 Monate nach der Schocksynthese durchgeführt wurde (vgl. Tabelle 5.4) zeigt, dass das NH<sub>4</sub>Cl (direkt nach Synthese: <1 Ma%) in eine amorphe Phase umgesetzt wurde. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung zeigen die ersten TG-MS-Messungen der Probe (8 Monate nach Synthese), dass ein Großteil der Cl-Verbindungen bereits bei 250 bis 270 °C entgasen. Dies kann auf die thermische Zersetzung von NH<sub>4</sub>Cl zu Ammoniak und HCl zurück geführt werden. Es wird daraus geschlussfolgert, dass durch langsame Reaktion das Ammoniumchlorid mit Aluminiumhydroxid, dieses in das amorphe Aluminiumchlorid-Hexahydrat umgewandelt wird. Dieses zeigt eine Zersetzung erst bei höheren Temperaturen, wie auch beim Pulver PC2 (370-410 °C), welches keine kristalline Chlorphase aufweist, beobachtet wurde (vgl. Abbildung 5.1). Bei 440 °C (■), 940 °C (●) und 1230 °C (★) sind weitere Maxima für die Signale  $m/z = 14$  (N), 2 (H<sub>2</sub>) und 14, 15 und 28 (N, NH und N<sub>2</sub>) erkennbar. Diese können anhand der Messdaten keiner spezifischen Entgasung zugeordnet werden. Bei Temperaturen >500 °C können keine weiteren Entgasungen, als die hier diskutierten, anhand der Massenspektren nachgewiesen werden. Im Temperaturbereich von 1100 bis 1300 °C, in dem sich das AlN mit Kochsalzstruktur teilweise in die Niederdruckmodifikation zurück umwandelt, zeigen die Ionenströme kein signifikant abweichendes Verhalten von dem der reinen AlN-Pulver. Geringe Erhöhungen der Intensitäten für  $m/z = 27$  (Al) und 41 (AlN) könnten jedoch einen Hinweis auf die stattfindende Umwandlung geben.



**Abb. 5.5:** Massenspektren der Probe FP-AN22 beim Aufheizen im Vakuum (10 K/min) für (a) die Fragmentverhältnisse 17/18 und (b) die Fragmentverhältnisse 35/36. Die Färbung der einzelnen Datenpunkten geben die Temperatur in °C wieder.

Es wurde gezeigt, dass anhand der TG-MS Untersuchungen die thermischen Zersetzungen

der verschiedenen Phasen nachvollzogen werden können. Anhand der Analyse der Entgasungen können dabei interessante Phänomene beobachtet werden. Da jedoch die detaillierte Interpretation dieser nicht im Fokus der Arbeit lagen, sind weitere Untersuchungen zum besseren Verständnis des thermischen Verhaltens der Schock-behandelten Pulver nötig.

### 5.2.3 Charakterisierung von rs-AlN

Die mit REM beobachtete Korngröße (40 bis 80 nm) liegt im Bereich der Ausgangspulver. Die mit TEM beobachteten Kristallitgrößen von 10 bis 20 nm sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgen-Profilanalyse ( $15,3 \pm 0,2$  nm, vgl. Tabelle 4.7, S. 47).

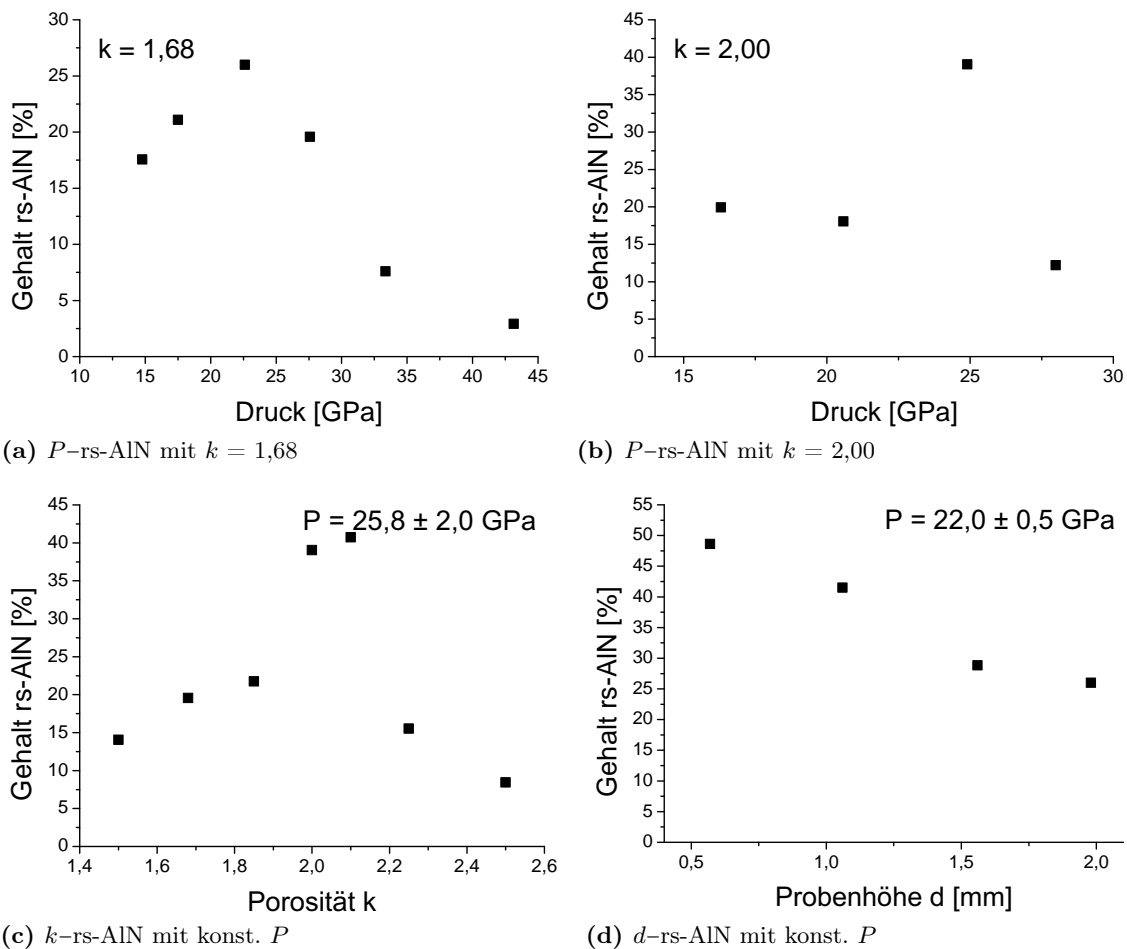
Aus der Literatur ist kein Infrarotspektrum der Hochdruckphase des Aluminiumnitrids (rs-AlN) bekannt. Einige Autoren haben jedoch Aluminiumnitrid bei hohen Drücken und die Phasenumwandlung in die Kochsalzstruktur in situ mit Raman-Spektroskopie untersucht. Aus der Berechnung der partiellen Zustandsdichte (PDOS)-Funktion ergibt sich, dass für rs-AlN die Raman-Moden erster Ordnung verboten sind. Dieser Zusammenhang konnte auch experimentell bestätigt werden [71, 77]. Durch Defektaktivierung (z.B. in nanokristallinen Domänen) werden jedoch die Selektionsregeln gebrochen, sodass trotzdem ein Raman-Spektrum beobachtet werden kann [77, 78]. Um die optischen Schwingungsbanden nachzuweisen, ist die IR-Spektroskopie besser geeignet. Nach Saib et al. besitzt rs-AlN zwei optische Schwingungsbanden, nämlich bei  $483\text{ cm}^{-1}$  (transversal) und  $889\text{ cm}^{-1}$  (longitudinal) [197]. Es wird daher vermutet, dass die beobachtete Schulter im IR-Spektrum bei kleinen Wellenzahlen ( $\sim 510\text{ cm}^{-1}$  in KBr und  $492\text{ cm}^{-1}$  in Polyethylen) der Kochsalzstruktur des AlN zuzuordnen ist. Die Intensität der Bande nimmt mit steigendem rs-AlN-Gehalt zu (8 bis 49 Ma% rs-AlN:  $-\log(I/I_0) = 0,38$  bis  $0,73$ ), was die Zuordnung zu rs-AlN bekräftigt. Diese Bande ist, insbesondere bei der FIR-Messung, in guter Übereinstimmung mit der von Saib et al. berechneten transversalen Schwingungsbande des rs-AlN ( $483\text{ cm}^{-1}$ ) [197].

Mittels NMR-Untersuchungen konnte die sechsfache Al-N-Koordination des rs-AlN (chemische Verschiebung +2 ppm) nachgewiesen werden. Die Intensitäten der Peaks im NMR-Spektrum, insbesondere die Verhältnisse der  $\text{AlN}_4$  und  $\text{AlN}_6$ -Peaks verändern sich abhängig von dem mit XRD bestimmten Phasengehalt und können daher zur Abschätzung des rs-AlN-Gehalt herangezogen werden. Die Verbreiterung der Banden lässt für die geschockten Proben einen schlechten Kristallinitätsgrad vermuten. Die AlN-Peaks zeigen keine Quadrupol-Aufspaltung, aber eine gleichmäßig verteilte Peakverbreiterung aufgrund einer geringen Fernordnung. Diese Erkenntnis wird durch die XRD-Analysen bestätigt, die einen amorphen Anteil ( $2\Theta = 10$  bis  $30^\circ$ ) vermuten lassen.

## 5.3 Phasenumwandlung in die Kochsalzstruktur

### 5.3.1 Druck-Temperatur-Abhängigkeit der $w \rightarrow$ rs-Phasenumwandlung

Bereits bei dem niedrigsten in den Versuchen aufgewendete Druck von 15 GPa, welcher unterhalb der bekannten Literaturwerte für die Schock-induzierte Umwandlung von mikrokristallinem Aluminiumnitrid liegt [63, 66, 73, 74], kann die Hochdruckmodifikation rs-AlN gebildet und abgeschreckt werden. Die höchste Ausbeute an rs-AlN kann bei Drücken von 22 bis 25 GPa erreicht werden, während bei Drücken  $\geq 30$  GPa nahezu keine Hochdruckphase mehr zurück erhalten werden kann (siehe Abbildung 5.6a und 5.6b). Es ist festzustellen, dass die Schockverdichtung von porösen Materialien keine kalte Kompression darstellt, sondern durch die Reibung der Körner eine große Menge an Reibungsenergie umgesetzt wird. Es ist aus der Literatur bekannt, dass eine Erhöhung der Temperatur den Umwandlungsdruck  $w\text{-AlN} \rightarrow \text{rs-AlN}$  herabsenkt [81] bzw. die Umwandlung aktiviert. Von Limpijumng und Jungthawan wurde für AlN eine Energiebarriere von  $\sim 0,25$  eV bei dem experimentell beobachteten Umwandlungsdruck ( $P_T = 22,9$  GPa nach [28]) und  $\sim 0,4$  eV bei dem Gleichgewichtsumwandlungsdruck ( $P_T = 9,2$  GPa nach [64]) berechnet [198].



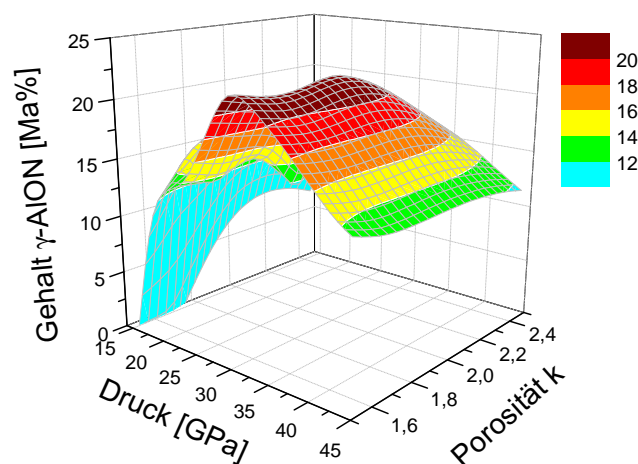
**Abb. 5.6:** Umwandlungsgrad von AlN in Abhängigkeit von Schockwellenparametern. (a) Bei einer Porosität von 1,68 kann bei einem Druck von 23 GPa 26 Ma% rs-AlN erhalten werden. (b) Bei einer Porosität von 2,00 steigt die Umsetzung sogar auf maximal 39 Ma% bei 25 GPa. (c) Bei einem  $k$  von 2,0 bis 2,1 kann das w-AlN am stärksten umgewandelt werden, während die Ausbeute zu höheren Porositätsfaktoren wieder stark abfällt. (d) Durch Verringerung der Probenstärke kann die Ausbeute aufgrund von eintretenden Mehrfachreflexionen erheblich erhöht werden. Der eingestellte Druck schwankt um einige Prozent, da der verwendete Plastiksprengstoff per Hand in Hülsen eingefüllt wird und damit nicht immer exakt eine gleichbleibende Menge gewährleistet werden kann.

Die Ausbeute an rs-AlN bei der Schockwellensynthese zeigt eine große Abhängigkeit von den gewählten Prozessparametern. Es existiert nur ein schmaler Bereich, in dem sich das rs-AlN bildet und gleichzeitig diese Hochdruckphase auf Normalbedingungen ohne Rückwandlung in die Wurtzitstruktur abgeschreckt werden kann. Theoretisch sollte mit steigendem Druck auch die Ausbeute an rs-AlN steigen, besonders da Aluminiumnitrid ein großes Zweiphasengebiet besitzt (Hysterese), in dem beide Phasen (w-AlN/rs-AlN) koexistieren (siehe Tabelle 2.3, S. 12). Die in der Literatur angegebenen Werte zur Vervollständigung der Phasenumwandlung reichen von 31 bis 75 GPa [62, 63]. Es ist in den durchgeführten Schockexperimenten jedoch festzustellen, dass durch die Erhöhung des Drucks keine verbesserte Umsetzung des AlN geschieht. Tatsächlich sind Druck und Temperatur nicht experimentell unabhängig voneinander regelbar. Wenn der Druck erhöht wird, z.B. durch eine höhere Impaktgeschwindigkeit der Flugplatte, wird gleichzeitig mehr Energie in die Probe eingetragen, was wiederum mehr Reibung und damit verbunden eine stärkere Temperaturzunahme bedeutet. Die Restwärme wird nach dem Schockereignis durch Wärmeleitung durch das Probenpulver und den Container nach außen abgeführt. Die Wärme, die zunächst die Phasenumwandlung begünstigt hat, wirkt im zweiten Schritt entgegengesetzt,



indem die Rückwandlung begünstigt wird. Bereits Cai et al. zeigten durch Berechnungen, dass bei Entlastung die Aktivierungstemperatur für die Phasenumwandlung B1→B4 sinkt, weshalb dieser Übergang begünstigt wird. Kann folglich der Zustand, in dem die Hochdruckphase stabil ist, nicht durch zügiges Entlasten und Abkühlen eingefroren werden, kommt es zu der beschriebenen Rückwandlung.

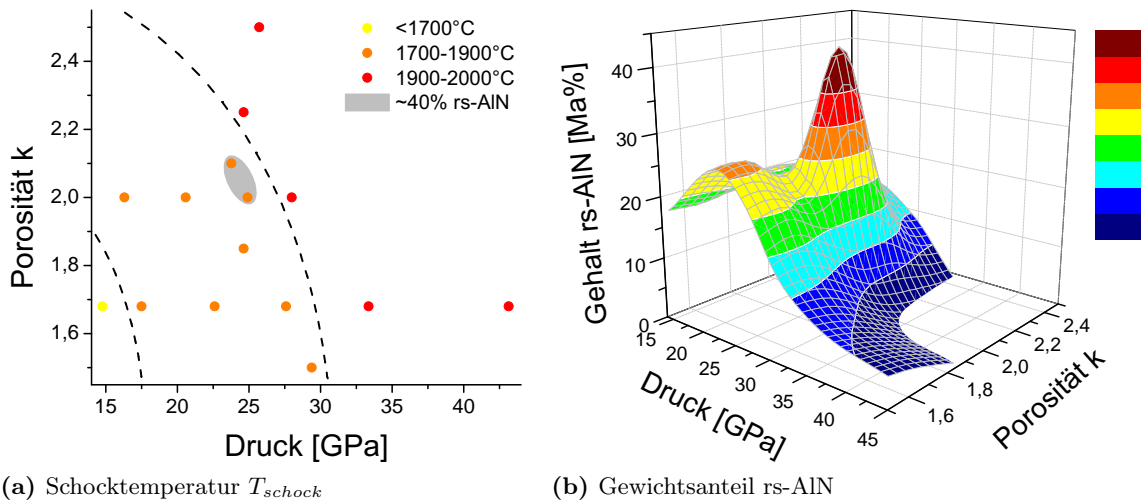
Weiterhin zeigt die Umwandlung in die Hochdruckphase eine starke Abhängigkeit von der Vorverdichtung. Durch Veränderung der Porosität kommt es ebenfalls zu einer Änderung des Temperatureintrags in die Probe. Eine höhere Porosität führt zu stärkerer Verdichtung während der Schockeinwirkung, damit zu Reibung zwischen den Körnern und dies führt wiederum zu einer größeren Schocktemperatur. Bei einem konstanten Druck von ca. 26 GPa ergeben sich bei einem Porositätsfaktor von 2,0 bis 2,1 hohe Umsetzungsrate, bei niedrigeren Werten (1,5 bis 1,85) moderate Umsetzung und bei Porositätswerten von 2,5 nahezu keine Umsetzung mehr (siehe Abbildung 5.6c).



**Abb. 5.7:** Phasenanteil von  $\gamma$ -AlON in Abhängigkeit von Druck und Porosität. Mit steigender Schocktemperatur nimmt der Anteil an  $\gamma$ -AlON zu. Der  $\gamma$ -AlON-Anteil nimmt mit steigendem Druck und steigender Porosität zu und fällt über 35 GPa aufgrund der Bildung des Polytypoids 27R wieder ab.

Das  $\gamma$ -AlON bildet sich durch die Reaktion von AlN mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach Sakai und McCauley & Corbin bei Temperaturen ab 1700 °C [111, 199]. Willems et al. und Lejus beobachten die  $\gamma$ -AlON-Bildung bereits bei geringeren Temperaturen von 1650 °C [114] bzw. 1600 °C [113]. Betrachtet man den Anteil von  $\gamma$ -AlON in Abhängigkeit vom Druck  $P$  und der Porosität  $k$ , welche maßgeblich die Schocktemperatur beeinflussen, wird deutlich, dass dieser mit zunehmender Temperatur steigt (siehe Abbildung 5.7). Umgekehrt ist der  $\gamma$ -AlON-Anteil ein Indikator für die Temperaturentwicklung in der Probe während der Synthese. Da das Phasendiagramm für das pseudobinäre System AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur für 1 Atmosphäre bekannt ist, können nur Vermutungen getroffen werden, welchen Einfluss der Druck auf die Reaktion von AlN mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hat und inwiefern damit die Bildung von Aluminiumoxynitriden begünstigt oder gehemmt wird.

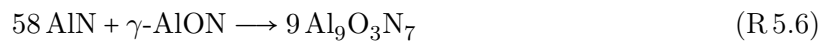
Aus dem Phasendiagramm des pseudobinären Systems AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ersichtlich, dass sich bei Temperaturen >1900 °C als erstes das Polytypoid 27R bildet und erst bei höheren Temperaturen (>2000 °C) die Polytypoide 21R und 12H, welche jedoch in den untersuchten Schockproben nicht nachgewiesen werden konnten [199]. Eine Studie zu Phasenumwandlungen im pseudobinären AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -System zeigt, dass die Anwesenheit der metastabilen 27R-Phase nur beobachtet werden kann, wenn beim Abkühlen aus der Schmelze die Abkühlrate höher als 700 K/min ist [200]. Bei Abkühlraten zwischen 100 bis 700 K/min können die Phasen 27R+21R abgeschreckt werden, was jedoch in keiner Probe nachweisbar war. Die Bildung von Polytypoiden (27R, 21R, 12H) wird folglich durch die erreichte Temperatur und die Abkühlrate gesteuert. Bei niedrigen Temperaturen können die Polytypoide teilweise oder komplett eutektoid zu AlN und  $\gamma$ -AlON entmischen.



(a) Schocktemperatur  $T_{\text{schock}}$  (b) Gewichtsanteil rs-AlN

**Abb. 5.8:** Phasenanteil von rs-AlN und Schocktemperatur in Abhängigkeit von Druck und Porosität. (a) Aus dem Auftreten bestimmter Phasen ( $\gamma$ -AlON:  $>1700^\circ\text{C}$ , 27R:  $>1900^\circ\text{C}$ ) lässt sich die Schocktemperatur abschätzen. Da die Phase 21R nicht nachweisbar ist, liegt die Maximaltemperatur vermutlich unter  $2000^\circ\text{C}$ . (b) Die maximale Rückgewinnung der Hochdruckmodifikation rs-AlN kann bei mittleren Drücken und Porositäten erreicht werden. Die optimale Schocktemperatur für die größtmögliche Ausbeute an rs-AlN liegt in den Experimenten zwischen  $1700$  bis  $1900^\circ\text{C}$ .

Die Gleichgewichtstemperatur zur Bildung von  $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$  (27R) nach der Gleichung

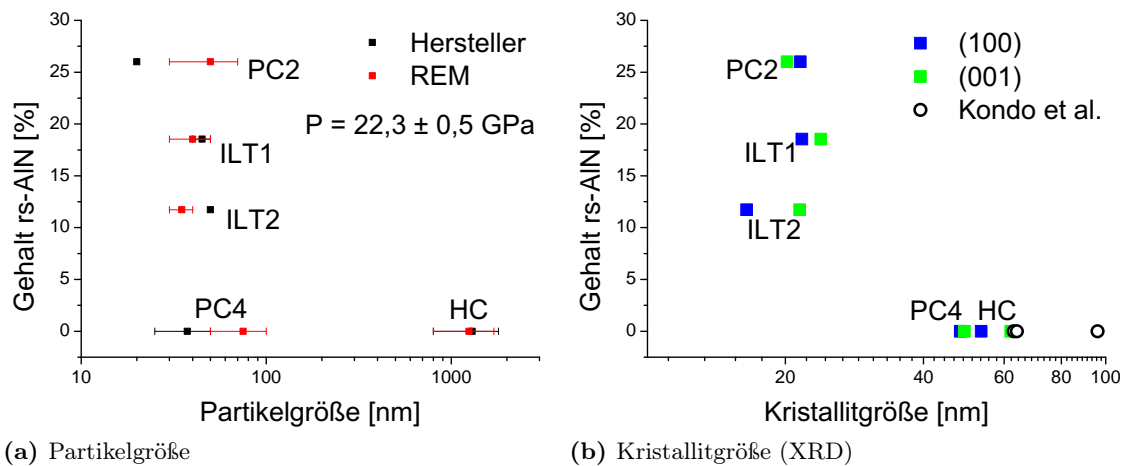


ist  $1895^\circ\text{C}$ . Es wird hieraus ersichtlich, dass durch die Bildung von 27R, der Anteil an w-AlN und  $\gamma$ -AlON abnimmt. Die Abnahme des  $\gamma$ -AlON-Gehalt bei hohen Drücken und damit verbunden auch höheren Temperaturen ist in Abbildung 5.7 erkennbar. Die Proben, bei welchen sich AlON-27R gebildet hat, haben den größten Temperaturanstieg in dieser Probenserie während der Schockkompaktion erfahren. Die Proben FP-AN10 und FP-AN11 wurde aufgrund des hohen Drucks von 33 GPa und 43 GPa auf große Schocktemperaturen gebracht. Die Proben FP-AN30, FP-AN40 und FP-AN42 erreichen durch die hohe Ausgangsporosität von  $k = 2,0$  bis 2,5 in Verbindung mit mittleren Drücken (25 bis 28 GPa) eine vergleichsweise große Wärmeentwicklung bei der Schockkompaktion. Anhand der Diffraktogramme wird vermutet, dass sich ebenso bei weiteren Versuchen (FP-AN19, AN23, AN39 und AN41), bei denen ebenfalls eine hohe Ausgangsporosität und ein hoher Maximaldruck erreicht wurde, die 27R-Phase gebildet hat. Der Nachweis hierfür ist jedoch aufgrund der Überlagerung der intensivsten Peaks von AlON-27R mit den Peaks von w-AlN nicht sicher und eine Quantifizierung schwierig. Für die Proben FP-AN39 und FP-AN41 kann außerdem der Anteil der AlON-27R Phase nicht sicher berechnet werden, da bei diesen Versuchen während der Schocksynthese zum Aufreißen des Probencontainers kam, wodurch Material aus der Sprengkammer in die Probe eindrang, weshalb die Reflexintensität der 27R-Phase bei der Röntgenbeugung zu gering ist. Da bei den oben genannten Proben (FP-AN10, AN11, AN30, AN40 und AN42) keine weiteren Polytypoide neben dem 27R nachgewiesen wurden, ist zu vermuten, dass die Proben eine Temperatur zwischen  $\sim 1900$  bis  $2000^\circ\text{C}$  erreicht haben und sehr hohe Abkühlraten vorlagen. Auch wenn die Schocktemperatur  $T_{\text{schock}}$  nicht errechnet wurde, kann sie somit anhand der Bildung der Al-O-N-Phasen (Korund,  $\gamma$ -AlON und 27R) eingegrenzt werden (siehe Abbildung 5.8a). Die erreichte Schocktemperatur in Abhängigkeit von Druck und Porosität  $k$  zeigt, dass die größte Ausbeute an rs-AlN bei Temperaturen zwischen  $1700$  bis  $1900^\circ\text{C}$  erreicht wird (siehe Abbildung 5.8b).

### 5.3.2 Abhängigkeit der $w \rightarrow rs$ -Phasenumwandlung von der Synthesegeometrie

Es wurde gezeigt, dass durch die Verringerung der Probenhöhe  $d$  eine signifikante Zunahme der Umwandlung des AlN in die Kochsalzstruktur zu beobachten ist (siehe Abbildung 5.6d). Es wird vermutet, dass bei größeren Probenhöhen, insbesondere 2 mm, die Schockwelle beim Durchgang durch das Material stark abgeschwächt wird und die am Boden der Probe reflektierte Welle bereits eine geringere Intensität besitzt. Dies stellt bereits den Grenzfall zwischen Reflektionsmethode und Impedanzmethode dar, wodurch der Maximaldruck in der Probe nicht erreicht wird (vgl. auch Abbildung 3.6, S. 24). Hingegen kann bei geringeren Probenhöhen, insbesondere 0,5 mm, die Schockwelle mehrfach reflektiert werden, bis der Maximaldruck, der dem Druck im Containermaterial entspricht, in der Probe erreicht wird (vgl. Abbildung 3.3c, S. 21).

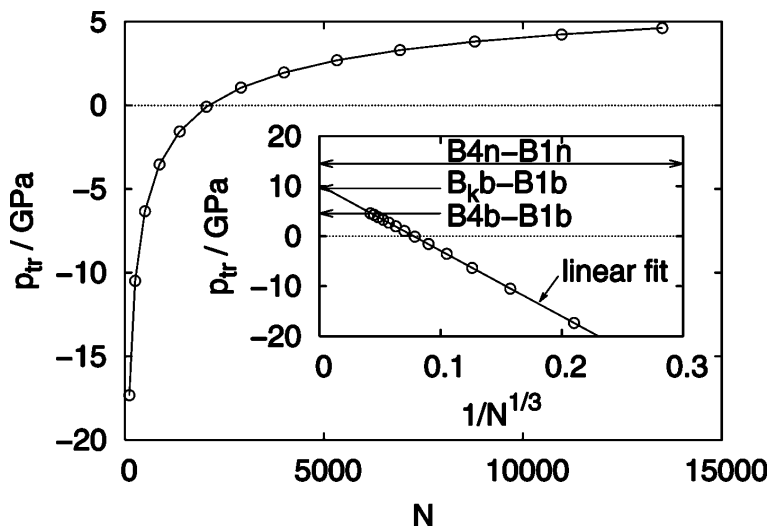
### 5.3.3 Partikel- und Kristallitgrößenabhängigkeit der $w \rightarrow rs$ -Phasenumwandlung



**Abb. 5.9:** Umwandlungsgrad für verschiedene AlN-Ausgangspulver ( $P = 22,3 \pm 0,5$  GPa,  $k = 1,68$ ). Abhängigkeit des Umwandlungsgrades  $w \rightarrow rs$ -AlN von (a) der vom Hersteller angegebenen und mit Bildanalyse (REM) abgeschätzten Partikelgröße und (b) der mittels Röntgenbeugung bestimmten Kristallitgröße des  $w$ -AlN in den kristallographischen Richtungen (100) und (001) vor der Schockbehandlung. Zusätzlich sind die Partikel- und Kristallitgrößen von  $w$ -AlN von nicht erfolgreichen Schockwellenversuchen durch Kondo et al. abgebildet. Die Kristallitgrößen wurden von Kondo et al. z.T. erst nach den Schockwellenversuchen bestimmt.

Die Experimente haben gezeigt, dass bei der Verwendung der AlN-Nanopulver PC1-3, ILT1 und ILT2 die Hochdruckmodifikation rs-AlN unter Einwirkung einer Schockwelle zurück gewonnen werden kann. Für die Pulver PC4 und HC kann das rs-AlN bei gleichen Bedingungen ( $P = 22,3 \pm 0,5$  GPa,  $k = 1,68$ ) nicht hergestellt werden. Der Zusammenhang zwischen Phasenanteil von rs-AlN und der Partikelgröße des  $w$ -AlN (Ausgangsmaterial) ist in Abbildung 5.9a dargestellt. Aus den Ergebnissen der 5 unterschiedlichen AlN Pulver ist nicht klar erkennbar, ob ein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der zurück gewonnenen Hochdruckphase rs-AlN besteht. In den Schock-behandelten nanoskaligen Pulvern PC2, ILT1 und ILT2 ( $d < 100$  nm) konnte die Hochdruckphasen im Gegensatz zum submikron-Pulver HC ( $d \gg 100$  nm) festgestellt werden. Das Pulver PC4 zeigt im Gegensatz zu den anderen Pulvern eine sehr breite Partikelgrößenverteilung (20 bis 300 nm), sodass ein möglicher Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Phasenumwandlung nicht zu identifizieren ist. Wie im Abschnitt 2.1.6 (S. 12) beschrieben ist, kommt es bei  $w$ -AlN beim Absenken der Partikelgröße zur Verringerung des Umwandlungsdrucks. Alle verwendeten nano-AlN-Pulver besitzen jedoch eine Partikelgröße oberhalb der kritischen Größe von 15 nm. Der Beginn der Phasenumwandlung  $P_T$  kann mit diesen Schockexperimenten jedoch nicht bestimmt werden und außerdem führt der Einfluss der Temperatur zu einer stärkeren

Aktivierung der Phasenumwandlung, sodass auch bei einem Druck von 15 GPa die Hochdruckphase rs-AlN abgeschreckt werden kann. Aus den Untersuchungen geht daher nicht hervor, ob die verwendeten Nanopulver tatsächlich einen verringerten Umwandlungsdruck besitzen. Es wird vermutet, dass aufgrund einer möglichen Verringerung des Umwandlungsdrucks die Umwandlung und Stabilisierung der Kochsalzstruktur in Nanomaterialien begünstigt wird. Da die Phasenumwandlung bereits bei einem geringeren Druck erzielt wird, wird weniger Energie in die Probe eingetragen, welche zu einem verminderten Aufheizen führt. Durch diesen Zusammenhang kann, wie bereits in den vorangegangenen Ergebnissen beschrieben, die thermische Rückwandlung der Hochdruckmodifikation verhindert werden. Wie groß dieser Einfluss ist, kann anhand der Experimente nur schwer abgeschätzt werden. Es ist weiterhin zu vermuten, dass die Nanopulver durch die Schockkompression schneller und gleichmäßiger erhitzt werden können, sodass die Phasenumwandlung begünstigt wird. Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert wurde, ist eine schnelle Abkühlung der rs-AlN Partikel nötig, um die Rückwandlung zu hemmen. Es ist davon auszugehen, dass bei sehr großen Partikeln die Wärme aus dem Kern nicht schnell genug abgeführt werden kann, sodass die thermisch aktivierte B1→B4 Rückwandlung nach Druckentlastung einsetzt.



**Abb. 5.10:** Berechneter Gleichgewichts-Umwandlungsdruck für die w→rs (B4→B1) Phasenumwandlung von AlN in Abhängigkeit von der Teilchengröße ( $N$ : Anzahl der AlN-Zellen) aus Costales et al. [85].

Aus der Abbildung 5.9b wird ersichtlich, dass alle AlN-Pulver, bei denen eine erfolgreiche Synthese von rs-AlN beobachtet wurde, eine Kristallitgröße  $< 25$  nm besitzen. Für die beiden Pulver PC4 und HC mit Kristallitgrößen von ca. 50 bis 60 nm, wird vermutlich eine Umwandlung in die Kochsalzstruktur durch Kristallitgrößeneffekte gehemmt. Eine theoretische Arbeit untersucht die Abhängigkeit des Drucks für die Phasenumwandlung w→rs für AlN Nanokristallite [85]. Für ein Volumenmaterial von AlN ergibt sich ein Gleichgewichtsdruck von 4,56 GPa. Wird die Größe auf  $\cong 2000$  AlN-Teilchen verringert (entspricht 4,5 nm Kristallitgröße bei isometrischen w-AlN Kristalliten) ergibt sich ein Druck von  $\pm 0$  GPa. Wird die Anzahl an AlN-Teilchen noch weiter verringert, ergeben sich sogar negative Drücke, sodass die Kochsalzstruktur bereits bei Normaldruck die stabile Phase ist (siehe Abbildung 5.10). Das die Kochsalzstruktur für AlN bei besonders kleinen Kristalliten stabiler ist erklärt sich dadurch, dass die Atome an der Oberfläche 5fach koordiniert sind, in der Wurtzitstruktur hingegen nur 3fach. Wenn die Oberflächeneffekte überwiegen (sehr kleine Kristallite), besitzt das rs-AlN eine geringere Energie und ist folglich die bevorzugte Phase [85]. Aufgrund der breiten Hysterese, liegt wie in Abschnitt 2.1.6 (S. 12) beschrieben, der experimentell beobachtete Druck für die Rückwandlung (B1→B4) wesentlich unterhalb des Drucks für den Beginn der B4→B1-Phasenumwandlung. Nach dem von Costales et

al. berechneten Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße und dem Umwandlungsdruck ( $P_T = P_{\text{volumen}} - 130,9/N^{1/3}$ ) kann der Unterschied zwischen den Umwandlungsdrücken der verschiedenen AlN-Pulvern berechnet werden. Es ergibt sich für die Pulver PC2, ILT1 und ILT2 ein um 1,2 bis 1,7 GPa geringerer Gleichgewichtsdruck für die w→rs Phasenumwandlung gegenüber dem submikro-Pulver und um 1,1 bis 1,6 GPa geringer Umwandlungsdruck gegenüber dem Pulver PC4. Es wird vermutet, dass eine kritische Kristallitgröße existiert (<50 nm), unterhalb derer die Kochsalzstruktur für AlN unter Normaldruck als metastabile Phase existieren kann. Aus dieser Abhängigkeit von der Kristallitgröße resultiert für die Nanopulver (PC2, ILT1 und ILT2) eine geringere Triebkraft sich in die Niederdruckmodifikation w-AlN zurück zu wandeln. Bei größeren Kristalliten entfernt sich die Phase noch weiter vom thermodynamischen Gleichgewicht und kann daher nicht mehr stabilisiert werden. Gleichzeitig kommt es bei Nanokristalliten zu einer Verringerung der Hysterese. Es ist daher zu vermuten, dass nicht die vorwärts gerichtete Phasenumwandlung w→rs, sondern die Stabilisierung der metastabilen Hochdruckphase rs-AlN und damit das Verhindern der rs→w Rückwandlung der entscheidende Faktor für die erfolgreiche Schocksynthese ist. Die Kristallitgröße des rs-AlN in den Schock-synthetisierten Proben liegt im Bereich von 7,6 bis 17,0 nm ( $14,1 \pm 2,2$  nm). Es ist daher zu vermuten, dass die obere Grenze, bei der die Kochsalzstruktur für das AlN stabilisiert werden kann, in diesem Bereich liegt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass durch Kornwachstum (z.B. durch Tempern) die Kochsalzphase destabilisiert wird, wodurch die Umwandlung in die Wurtzitstruktur erzwungen wird.

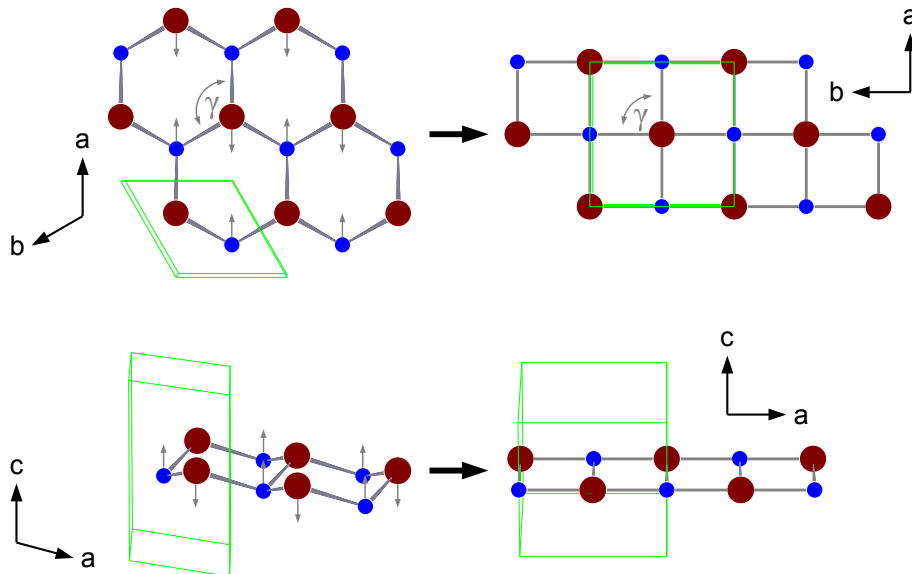
In einer Untersuchung zur Aerosolabscheidung von AlN-Schichten wurde die Bildung von bis zu 10 nm großen rs-AlN Kristalliten bei einem Druck von 7 GPa beim Auftreffen der AlN-Partikel auf das Substrat beobachtet [201]. Es wird vermutet, dass durch das Zerschneiden der Teilchen bei der Abscheidung kleine Kristallite entstehen, die aufgrund der Oberflächenenergie die Kochsalzstruktur bevorzugen. Lediglich die kleinsten Teilchen bis 10 nm liegen in der Kochsalzstruktur vor, während größere Kristallite die Wurtzitstruktur besitzen [201]. Dieser kristallitgrößenabhängige Stabilisierungsmechanismus der Kochsalzstruktur wird ebenso für die untersuchten Schockproben angenommen.

Bei Schockexperimenten mit Probenrückgewinnung durch Kondo et al. [100] konnte die Hochdruckmodifikation des AlN nicht nachgewiesen werden, obwohl in zwei der Experimente der für die Phasenumwandlung erforderliche Druck überschritten wurde. Die Partikelgröße des AlN-Pulvers beträgt 3 bis 5 µm bzw. 2 µm. Die mittels Hall-Gleichung berechnete Kristallitgröße von 63 nm liegt oberhalb der in dieser Arbeit vermuteten Schwelle, unter derer die Hochdruckphase nach der Phasenumwandlung unter Schockeinwirkung erfolgreich zurück gewonnen werden kann. Es ist daher zu vermuten, dass die nicht erfolgreiche Synthese des rs-AlN durch Kondo et al., sowie Sekine und Kobayashi auf diesen Zusammenhang zurück zu führen ist [99, 100].

### 5.3.4 Keimbildung und Transformationspfad

Die Schockwellenexperimente haben gezeigt, dass bei den verwendeten Druck-Temperatur-Bedingungen lediglich bei Verwendung von nano-AlN-Pulvern (PC1-3, ILT1 und ILT2) die Hochdruckmodifikation rs-AlN hergestellt werden kann, nicht jedoch bei Verwendung des Pulver PC4 und des submikron-Pulver HC (siehe Abschnitt 5.3.3). Die Keimbildung des rs-AlN beginnt bei den Nanoteilchen an einem Punkt der  $[11\bar{2}0]$  Oberfläche und die Phasenumwandlung setzt sich in die gleiche Richtung und senkrecht dazu fort. Vermutlich ist die entscheidende Barriere, die benötigte Energie, um diese Nukleation zu starten. Wenn die Nukleation geschehen ist, kann sich die Phasenumwandlung durch Wachstum der B1-Phase innerhalb weniger Pikosekunden weiter fortsetzen [110]. Es ist zu vermuten, dass durch die Erzeugung von Defekten während der Schocksynthese, sowie Gitterspannungen diese Nukleation einfacher starten kann und somit die Phasenumwandlung in nano-AlN bevorzugt abläuft. Es wird auch bei anderen Phasenumwandlungen (nano-CdSe) beobachtet, dass die Keimbildung an bestimmten Defekten beginnt [202].

Da die Defektkonzentration für das nanokristalline Material und besonders die Gitterspannung bereits höher ist als in mikrokristallinem AlN, kommt es voraussichtlich zu einer Verringerung der Barriere für die Phasenumwandlung.



**Abb. 5.11:** Umwandlungsmechanismus für die  $w \rightarrow rs$ -AlN Phasenumwandlung. In der oberen Abbildung ist in der  $a$ - $b$ -Ebene die Verringerung des hexagonalen Winkels auf  $90^\circ$  und das Aufbrechen der Al-N Sechser-Ringe zur Bildung der Baueinheiten der Kochsalzstruktur erkennbar. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Bewegung der Al- und N-Atome, sodass die gewellten Ringe in die  $a$ - $b$ -Ebene flach „gedrückt“ werden.

Für die Umwandlung von nitridischen III-V Halbleitern (AlN, GaN, InN) in die Kochsalzstruktur wurden zwei Mechanismen, entsprechend der sich bildenden Zwischenphasen, vorgeschlagen: der hexagonale und der tetragonale Pfad [81]. Beim hexagonalen Pfad wird durch Kompression der  $c$ -Achse der  $u$ -Parameter (Verschiebung entlang der  $c$ -Achse) von  $u = 0,375$  auf  $u = 0,5$  erhöht. Die dadurch entstehende  $h$ -MgO Zwischenstruktur ( $P6_3/mmc$ ) wird durch die Änderung des hexagonalen Winkels auf  $90^\circ$ , verbunden mit der horizontalen Verschiebung der Atome in die Kochsalzstruktur umgewandelt. Beim tetragonalen Pfad laufen die beiden Prozesse in umgekehrter Reihenfolge ab, sodass durch die Änderung des Winkel  $\gamma$  und der Bewegung der Atome in Richtung Zentrum eine tetragonale Zwischenphase entsteht [81]. Der hexagonale Pfad scheint aus energetischer Sicht für AlN günstiger [81, 87, 110]. Eine Untersuchung von Saitta et al. postuliert den hexagonalen Pfad für wurtzitische Halbleiter ohne  $d$ -Elektronen (AlN, SiC), während für Verbindungen mit  $d$ -Elektronen (GaN, InN, ZnO) der tetragonale Pfad bevorzugt wird [83]. Weiterhin wird von einigen Autoren eine orthorhombische Zwischenphase vermutet [87]. Zhang et al. untersuchten mittels DFT-Rechnungen die Phasenumwandlung unter uniaxialer Belastung und schlussfolgerten, dass die Umwandlung in zwei Stufen über mehrere Zwischenphasen verläuft [203]. Die Phasenumwandlung wird wahrscheinlich durch Scherspannung induziert und verläuft durch die Verzerrung des hexagonalen Winkels, gefolgt von der entgegengesetzten Bewegung der Aluminium- und Stickstoffatome entlang der  $\langle 0001 \rangle$ -Achse [203]. Da eine uniaxiale Belastung verbunden mit großen Scherspannungen auch bei den durchgeführten Schockversuchen auftreten, erscheint dieser Mechanismus im Vergleich zur hydrostatischen Belastung am wahrscheinlichsten. Eine Untersuchung zur Phasenumwandlung des Aluminiumnitrids zeigt ebenfalls, dass durch Scherspannungen der Umwandlungsdruck signifikant herabgesetzt werden kann (16,0 GPa statt 22,5 GPa) [79]. Die  $B4 \rightarrow B1$ -Phasenumwandlung in AlN-Keramiken durch Überschalleinschlag eines Projektils (Schock-induziert) wurde mittels molekulardynamischen Simulationen untersucht [59]. Kommt es zum Überschreiten des für die Phasenumwandlung benötigten Drucks  $P_T$  wird diese aktiviert. Aufgrund der großen Gitterfehlanpassung wegen der Volumenabnahme von 19 %

entstehen an der Grenzfläche zwischen den beiden Strukturen hohe Zugspannungen. Wenn die Druckspannung in der Schockfront nach einigen Pikosekunden nicht mehr ausreicht, um die Phasenumwandlung fortzuführen, kommt es zur Erhöhung der Spannung und Defekterzeugung an der w-AlN/rs-AlN-Grenzfläche, aus denen Mikrorisse generiert werden. Bei weiterer Verringerung der Druckspannung wird die Kochsalzstruktur instabil und es kommt zur teilweisen Rückwandlung, sodass zum Ende der Simulation nur noch 21 % der Atome in der Kochsalzstruktur vorliegen [59]. Dieser Sachverhalt der teilweisen Rückwandlung des rs-AlN in Abhängigkeit der Schockparameter konnte ebenfalls in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten beobachtet werden.

Untersuchungen zu strukturellen Phasenumwandlung haben gezeigt, dass im Gegensatz zum Volumenmaterial, die Umwandlung in nanoskaligen Systemen durch einzelne Keimbildungen abläuft [204, 205]. Da so jeder Kristallit unabhängig von den anderen umgewandelt wird, ist die Form und Größe der umgewandelten Phase mit der des ursprünglichen Kristallits verknüpft. Die Morphologie der rs-AlN Kristallite in den geschockten AlN-Pulvern ist kurzprismatisch mit einem Verhältnis der Ausdehnung in  $[100]$  zur  $[010]$ -Richtung von  $\sim 1:1,5$ . Dieses Verhältnis ergibt sich ebenfalls bei der Simulation der Phasenumwandlung, wenn man von hexagonalen Prismen für die wurztitische AlN-Phase ausgeht  $[110]$ . Sowohl die HR-TEM Daten, als auch die mit XRD berechneten Kristallitgrößen bestätigen, dass die rs-AlN Kristallite kleiner als die w-AlN Kristallite im Ausgangspulver sind. Damit wird diese direkte Umwandlung einzelner Kristallite in die Kochsalzstruktur bestätigt.

Bei Festkörperphasenumwandlungen wird nicht nur die Thermodynamik (Umwandlungsdruck  $P_T$ ), sondern auch die Kinetik von der Teilchengröße beeinflusst. Aufgrund der höheren Oberfläche von Nanopartikeln und der damit verbundenen Reaktivität, wird vermutet, dass die Umwandlung in Sekundenbruchteilen während der Schockwellensynthese, besser und vollständiger verläuft. Da die Phasenumwandlung nur so lange verläuft, wie der Druck über dem Umwandlungsdruck  $P_T$  liegt, bilden sich im Nanopulver in gleicher Zeit mehr stabile rs-AlN Keime. Die Beobachtung, dass die Zeit für die Phasenumwandlung eine entscheidende Rolle spielt, wird mit der Beobachtung bestätigt, dass bei sinkender Probenhöhe die Ausbeute an rs-AlN steigt (siehe Abschnitt 5.3.2). Durch den Containeraufbau, mit dem Mehrfachreflexionen erzwungen werden, wird der Druck für eine längere Zeit aufrecht erhalten. Da der größte Teil der Energie bereits durch den ersten Schock in das Material eingebracht wird, kann vermutet werden, dass bei den meisten Versuchen die Phasenumwandlung bereits mit der ersten eintreffenden Schockwelle beginnt. Die reflektierten Schockwellen führen dann zu einer stufenweisen Erhöhung bis zum Maximaldruck und damit einem längeren Aufrechterhalten des für die Phasenumwandlung benötigten Drucks. Je höher die Proben sind, umso stärker werden die zuerst eintreffende und die reflektierten Schockwellen abgeschwächt, sodass der benötigte Druck nur für einen kürzeren Zeitabschnitt zur Verfügung steht.

## 5.4 Stabilität von rs-AlN

### 5.4.1 Stabilisierungsmechanismen

Es wurde bereits in Abschnitt 5.3.3 ein möglicher thermodynamischer Stabilisierungsmechanismus durch Kristallitgrößeneffekte diskutiert. Es sind aber ebenso andere Stabilisierungsmechanismen, beispielsweise durch chemische Kräfte, denkbar. Da die Nanopulver einen sehr hohen Sauerstoffanteil aufweisen, gibt es Vermutungen, dass dieser zum Teil in die Struktur der Hochdruckmodifikation eingebaut werden kann und diese damit stabilisiert. Übergangsmetallnitride mit Kochsalzstruktur (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V) können durch den Einbau einiger Prozent Sauerstoff stabile Oxynitride bilden. In Analogie zu den stabilen Übergangsmetallnitriden, insbesondere

Ti(O)N, kann dieser Mechanismus auch für AlN vermutet werden, wobei in diesem System die Kochsalzstruktur bei Umgebungsbedingungen metastabil ist. Aus den isostrukturellen Verbindungen AlN und GaN können, z.B. durch Reaktion mit den entsprechenden Oxiden, Oxynitride mit fehlgeordneter Spinellstruktur hergestellt werden. Für AlN erfolgt diese Reaktion bei erhöhter Temperatur, bei GaN kann diese Reaktion nur durch eine HP-HT-Synthese (3 GPa, 1300 °C) erfolgen [206]. Das  $\gamma$ -GaON mit Spinellstruktur ist, im Gegensatz zu  $\gamma$ -AlON, bei Umgebungsbedingungen metastabil. Da auch GaN, im Vergleich zu AlN, erst bei höheren Drücken (>50 GPa) in die Kochsalzstruktur umwandelt [62, 207], wird vermutet, dass ein metastabiles Aluminiumoxynitrid mit Kochsalzstruktur bei erhöhtem Druck entstehen und abgeschreckt werden kann. Da der Atomradius von Sauerstoff kleiner als der von Stickstoff ist, würde sich die Gitterkonstante verringern. Bei den hergestellten Proben kann keine signifikante Abweichung von der mittleren Gitterkonstante des rs-AlN (4,046 Å) beobachtet werden. Geht man jedoch von einem nur kleinen Stabilitätsbereich der Al-O-N-Verbindung aus oder geschieht der Einbau von Sauerstoff nur auf Zwischengitterplätzen, kann dieser mit Röntgenbeugung aufgrund der ähnlichen Streuquerschnitte von Sauerstoff und Stickstoff nicht nachgewiesen werden. Neben dieser statistischen Verteilung des Sauerstoffs kann auch eine Al-O-N-Überstruktur angenommen werden.

Weiterhin ist aus der Dünnschichttechnik die Stabilisierung der Kochsalzstruktur durch den Einbau von Übergangsmetallen bekannt. So ist z.B. rs-TiN im Gegensatz zu rs-AlN (metastabil) die bei Normalbedingungen stabile Phase. Für die metastabilen Phasen rs-Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N und rs-Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N mit Kochsalzstruktur kommt es erst beim Überschreiten von  $x \gtrsim 0,5$  bis 0,7 zur Ausscheidung von w-AlN bzw. Umwandlung in die Wurtzitstruktur. Da jedoch keine signifikanten Anteile anderer chemischer Elemente in den untersuchten AlN-Pulvern gefunden wurden, kann dieser Stabilisierungsmechanismus nahezu ausgeschlossen werden.

Ein dritte Möglichkeit der Stabilisierung der metastabilen Phase, sind physikalische Kräfte, wie Spannungen (Kristallitgröße) oder Versetzungen und Grenzflächen (inkohärente Grenzen). Große lokale Druckspannungen führen in dünnen Schichten zur Stabilisierung von ausgeschiedenen rs-AlN Nanokristalliten. Es ist denkbar, dass die AlN-Kristallite aus einer Kern-Hülle Struktur mit einem rs-AlN Kern und einer Hülle einer anderen Phasen aufgebaut sind. Durch die Gitterfehlpassung können hohe lokale Druckspannungen entstehen, die wie ein äußerer Druck wirken und somit zur Stabilisierung der Kochsalzstruktur des AlN führen. Da die w-AlN Kristallite vor der Schockbehandlung mit einer Hülle aus amorphen Al-O-H-Verbindungen überzogen sind, ist ein Aufbau der Hülle aus Al-O-N $\pm$ H denkbar. Es wurden erste HR-TEM Ergebnisse in dieser Arbeit vorgestellt (siehe Abschnitt 4.6, S. 54), jedoch kann mittels hoch-aufgelöster Abbildung keine Unterscheidung der chemischen Zusammensetzung (Sauerstoff/ Stickstoff) vorgenommen werden. Lokale chemische Untersuchungsmethoden wie die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) stoßen bei dieser Fragestellung, z.B. durch übereinanderliegende Kristallite, ebenso an ihre Grenzen.

#### 5.4.2 Langzeitstabilität

Die erneute Untersuchung der Proben FP-AN22 und FP-AN33 16 Monate bzw. 14 Monate nach der Synthese bei Lagerung unter Umgebungsbedingungen, zeigt keine signifikante Abweichungen der Phasenzusammensetzung im Vergleich mit der Untersuchung unmittelbar nach der Synthese (siehe Tabelle 5.4). Damit konnte gezeigt werden, dass die Kochsalzstruktur des AlN tatsächlich unter Normalbedingungen eingefroren werden kann und keine spontane Rückwandlung unter Umgebungsbedingungen geschieht. Die rückwärtige Phasenumwandlung in w-AlN ist also, wie es auch in bisherigen theoretischen und experimentellen Arbeiten beschrieben wurde, bei Raumtemperatur kinetisch gehemmt.



**Tab. 5.4:** Langzeitstabilität von geschockten AlN-Proben. Die Phasenanalyse wurde unmittelbar nach der Synthese und 14 bzw. 16 Monate danach erneut durchgeführt.

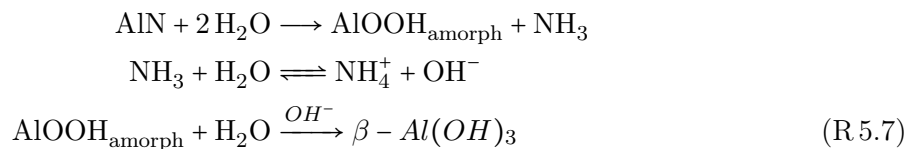
Probe	Phase	Anteil [Ma%]	
		direkt nach Synthese	nach 14-16 Monaten
FP-AN22	w-AlN	54,5(3)	53,4(3)
	rs-AlN	26,0(2)	26,8(3)
	Korund	5,8(2)	5,8(2)
	$\gamma$ -AlON	13,4(3)	14,0(4)
	NH <sub>4</sub> Cl	0,3(1)	0,0
FP-AN33	w-AlN	32,8(3)	32,3(3)
	rs-AlN	48,6(3)	49,9(3)
	Korund	2,9(2)	3,0(2)
	$\gamma$ -AlON	14,9(4)	14,2(4)
	NH <sub>4</sub> Cl	0,8(1)	0,6(1)

### 5.4.3 Thermische Stabilität

Die thermoanalytischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.9, S. 62 und 5.2.2) haben ergeben, dass sich das rs-AlN im Vakuum und in Argon ab 1100 °C bzw. ab 1200 °C bei einer Heizrate von 10 K/min in w-AlN zurück wandelt. Die thermisch aktivierte Rückwandlung verläuft vergleichsweise langsam, da bei dieser Heizrate bei 1300 °C erst die Hälfte (Vakuum) bzw. dreiviertel (Argon) des rs-AlN in die Wurtzitstruktur umgewandelt wurde. Tatsächlich zeigen die Proben mit der größten geschätzten Schocktemperatur (vgl. Abbildung 5.8,  $T > 1900$  °C) die kleinsten Gehalte der Hochdruckmodifikation. Es lässt sich schlussfolgern, dass bei der Synthese die Temperatur nach dem Schockereignis (Post-Schocktemperatur) zügig unter 1100 °C absinken sollte, um die Hochdruckphase einzufrieren.

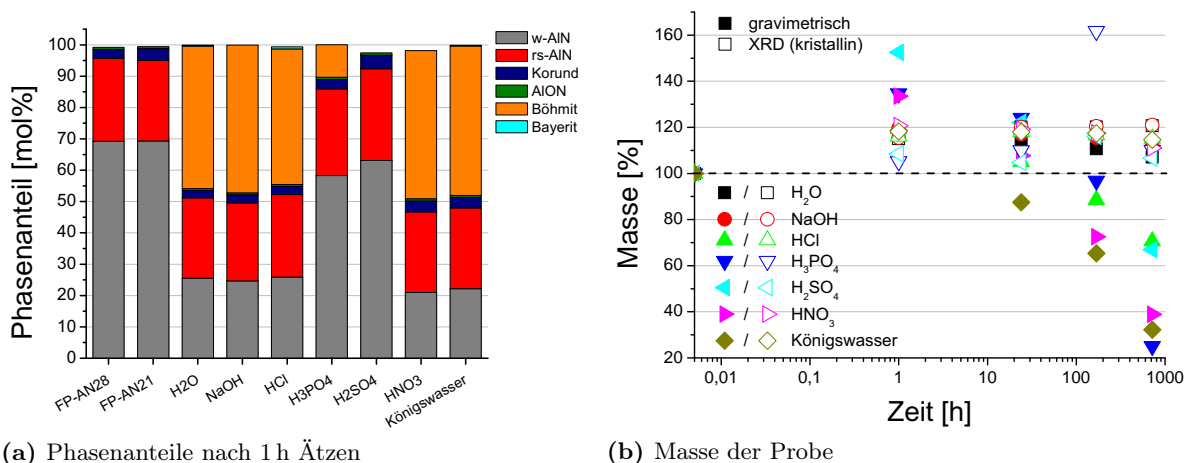
### 5.4.4 Chemische Stabilität

Untersuchungen anderer Autoren (XPS, IR, XRD) haben gezeigt, dass sich bei der Hydrolyse von AlN in Wasser zunächst ein amorphes Hydroxid bildet. Die Zusammensetzung der neuen Phase entspricht ungefähr der von Böhmit (AlOOH) [190, 208]. Bei Wasserüberschuss beginnt sich erst nach 16 h Bayerit ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>) zu bilden und nach 24 h ist das AlN zu 80 % umgesetzt. Ein möglicher Reaktionsmechanismus kann wie folgt beschrieben werden [190]:



Andere Autoren beobachteten später, dass durch das Überschreiten des pH-Wertes von 10, aufgrund der Bildung von Ammoniak, das amorphe Aluminiumhydroxidgel nicht mehr stabil ist und die Bildung von Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH)) vor der Umwandlung in Bayerit ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>) beginnt [209]. Die Reaktion des w-AlN zu  $\gamma$ -AlO(OH) kann bei allen Proben, außer nach der Reaktion mit Schwefelsäure, nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.12a). Die Röntgenreflexe dieser Phase sind jedoch sehr breit (siehe Abbildung 4.4, S. 45), was auf eine teilkristalline Substanz (Pseudoböhmit) hinweist [184]. Der geringe Kristallinitätsgrad des Pseudoböhmit lässt darauf schließen, dass die entstandenen Hydroxide durch Teilkristallisation aus einer amorphen Substanz, wie sie Bowen et al. beobachtet [190], entstanden sind. Daher ist zu vermuten, dass

ein Teil des  $\text{AlOOH}$  weiterhin als amorphe Substanz vorliegt, was die gravimetrisch bestimmten Abweichungen gegenüber der Phasenanalyse erklärt. Bei der Reaktion mit Wasser,  $\text{HCl}$  und Königswasser bildet sich außerdem ein kleiner Anteil an Bayerit ( $<1 \text{ Ma}\%$ ). Die entstandenen Aluminiumhydroxide bilden eine Schutzschicht auf den  $\text{AlN}$ -Partikeln und schützen diese damit vor weiterer Hydrolyse [188]. Da die Oberfläche des  $\text{AlN}$ -Pulver hoch ist ( $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ), kann ein großer Anteil des  $\text{AlN}$  (Verringerung des Anteils von  $57 \text{ Ma}\%$  auf  $\sim 18 \text{ Ma}\%$  nach 1 h) hydrolysiert werden. Eine weitere Untersuchung zur Reaktion von  $\text{AlN}$  in Wasser stellt dar, dass sich bei  $45^\circ\text{C}$  Bayerit ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), bei  $100^\circ\text{C}$  Böhmit ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) und bei  $78^\circ\text{C}$  Böhmit und Bayerit bildet [188]. Es kann daher beim Entwässern im Trockenschrank zu einer weiteren Umwandlung der Phasen kommen.



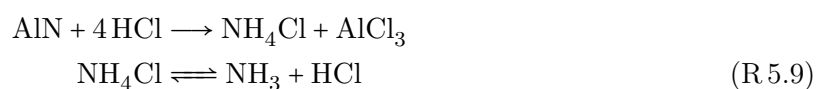
**Abb. 5.12:** Phasenanteile nach 1 h (XRD), sowie vor Löslichkeitsversuchen (FP-AN28 und FP-AN21) (a) und Masse der Proben (b) für Löslichkeitsversuche mit Wasser, Natronlauge und verschiedenen Säuren. Zum besseren Vergleich wurden die Phasengehalte in mol% umgerechnet. Die gefüllten Symbole (■) entsprechen den Ergebnissen der gravimetrischen Bestimmung und die offenen Symbolen (□) der relativen Massenänderung anhand der mit XRD bestimmten Phasen.

Die Zugabe von Natronlauge wirkt als Katalysator, der die Hydrolysereaktion beschleunigt. Die Reaktion lautet wie folgt [210]:



Ammoniumhydroxid ist sehr gut wasserlöslich und kann daher nicht in den Pulvern nachgewiesen werden. Dieser Einfluss der schnelleren Hydrolyse konnte nicht nachgewiesen werden. Sowohl die gravimetrisch bestimmte, als auch anhand der Phasenanalyse (XRD) berechneten Massenänderung, bleibt für die Versuche mit Wasser und Natronlauge nach 1 h nahezu konstant (siehe Abbildung 5.12b). Die leichte Verringerung der absoluten Masse ergibt sich vermutlich durch einen geringen Probenverlust beim Zentrifugieren. Der Böhmitanteil nimmt nach 1 h ebenfalls nur geringfügig zu.

Mit Salzsäure reagiert das w-AlN zu wasserlöslichem Aluminiumchlorid und Ammoniumchlorid. Das Ammoniumchlorid löst sich im Wasser auf, jedoch steht es bei Zugabe von Salzsäure mit dieser im Gleichgewicht:



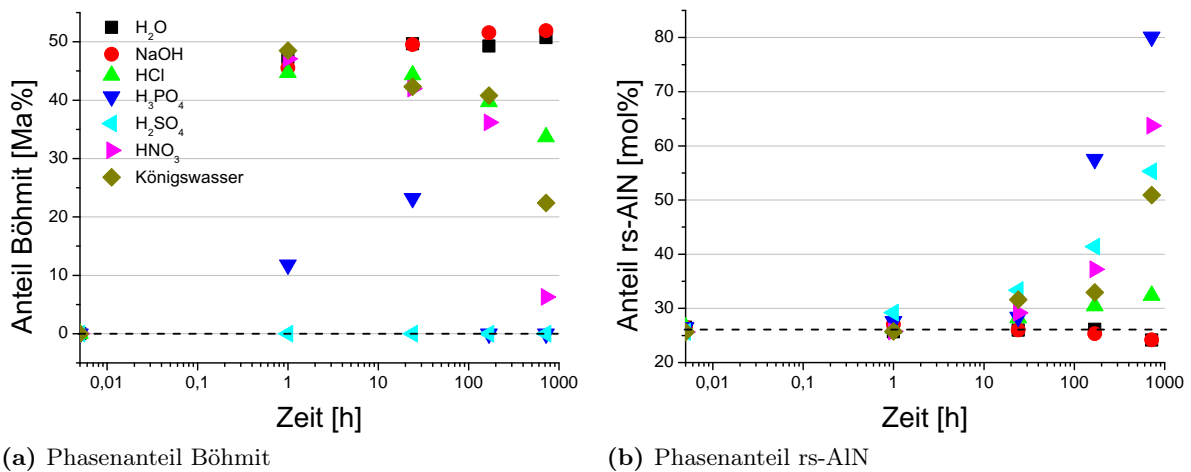
Nach 1 h nimmt die absolute Probenmasse ab, obwohl sich die röntgenographisch bestimmte Masse kaum ändert. Es ist daher anzunehmen, dass vor allem amorphe Phasen gelöst werden.

Bei pH-Werten  $<3$  kann die Zersetzung des AlN komplett unterbunden werden [211]. Es wurde jedoch beobachtet, dass auch bei Zugabe von konzentrierter Salpetersäure und Königswasser  $\gamma$ -AlO(OH) entsteht, da das AlN beim Zentrifugieren mit dem Wasser ( $\text{pH} \gg 3$ ) nach der Reaktionszeit mit der Säure reagieren kann. Dementsprechend wurde ein Böhmitgehalt bei den mit  $\text{HNO}_3$  und Königswasser behandelten Pulvern nachgewiesen, der den mit Wasser oder Natronlauge behandelten Pulvern entspricht. Da die tatsächliche Massezunahme bei Zugabe von  $\text{HNO}_3$  größer als die Änderung aufgrund der Bildung von Böhmit ist, wird vermutet, dass ein Teil der Hydroxide als amorphe Substanz vorliegt. Der Böhmitanteil nimmt nach 1 h zunächst leicht und nach 1 Woche stark ab, da sich Böhmit langsam in Säuren zu deren Aluminiumsalzen auflöst. In Königswasser bildet das wurzitische AlN außerdem nach Reaktion R 5.9 Ammoniumchlorid ( $<1 \text{ Ma}\%$ ), in Schwefelsäure analog dazu Ammoniumsulfat ( $8 \text{ Ma}\%$ ) und in Salpetersäure Ammoniumnitrat ( $2 \text{ Ma}\%$ ). Da diese Substanzen gut wasserlöslich sind, können nur kleine Anteile nach dem Zentrifugieren mit Wasser nachgewiesen werden.

Bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure kann die Böhmitbildung komplett unterbunden werden. Es wurde ebenfalls von Krnel et al. beobachtet, dass mehrprotonige Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) die Reaktion von Aluminiumnitrid behindern, während einprotonige Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) im pH-Bereich von 1 bis 3 keinen Einfluss auf die Reaktion haben [211]. Im Gegensatz zu den Versuchen mit den anderen Chemikalien konnte keine (teil)kristalline Al-O-H-Phase nach allen Reaktionszeiten nachgewiesen werden. Die starke Massenzunahme, insbesondere nach der ersten Stunde (siehe Abbildung 5.12), sowie die Abnahme des w-AlN Gehalt weist jedoch deutlich auf eine Reaktion hin. Es wird daher vermutet, dass amorphe Phasen gebildet wurden, welche mit XRD nicht nachgewiesen wurden. Amorphe Aluminiumhydroxide lösen sich in Säuren besser als deren kristalline Modifikationen, sodass die Probenmasse unter Einwirkung der Schwefelsäure mit der Zeit abnimmt (Endmasse  $66 \%$ ).

Das mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  geätzte Pulver weist nach dem Trocknen eine türkis-grüne Farbe auf, was sich vermutlich auf die Bildung eines Aluminiumphosphats zurück führen lässt. Im Röntgendiffraktogramm lässt sich jedoch keine kristalline Phase nachweisen, da diese Phase röntgenamorph ist. Bei Zugabe der Phosphorsäure bildet sich auf den AlN-Partikeln durch Chemisorption eine phosphatbasierte Schutzschicht, sodass die Hydrolyse des w-AlN weitestgehend unterbunden werden kann [188, 212], was die geringen (Pseudo)böhmitgehalte ( $12 \text{ Ma}\%$  nach 1 h) bestätigen. Der (Pseudo)böhmitgehalt nimmt mit fortschreitender Zeit zu (siehe Abbildung 5.13a). Nach 1 Woche konnte kein (Pseudo)böhmit nachgewiesen werden, dafür jedoch ein großer Anteil ( $37 \text{ Ma}\%$ ) des Aluminiumphosphats  $(\text{NH}_4)_{0,33}\text{Al}_{0,89}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{H}_2\text{O}$ , welches durch Kristallisation der amorphen Phase gebildet wurde. Nach weiterer Reaktionszeit (1 Monat) löst sich dieses komplett und lediglich ein geringer Rest ( $2 \text{ Ma}\%$ )  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  verbleibt. Das Lösen dieser Phasen nach längerer Reaktionszeit ist in Übereinstimmung mit dem starken Masseverlust zwischen 1 Woche und 1 Monat.

Da Korund gegenüber Säuren und Basen sehr stabil ist, bleibt diese Phase bei allen Versuchen komplett erhalten und kann als Vergleichswert für die anderen Phasen herangezogen werden (siehe Abbildung 5.12a). Das  $\gamma$ -AlON zeigt nur eine schwache Löslichkeit in den Säuren und NaOH. Der Gehalt an rs-AlN bleibt nach einer Stunde Reaktionszeit bei allen Versuchen nahezu konstant, was die chemische Stabilität des Kochsalz-Aluminiumnitrids gegenüber Wasser, Natronlauge, sowie diversen verdünnten und konzentrierten Säuren zeigt. Nach längerer Reaktionszeit nimmt der molare Anteil des rs-AlN relativ zu. Wie bereits beschrieben, werden neben Böhmit auch amorphe Aluminiumhydroxide gebildet, die mit XRD nicht detektiert werden, sodass sich eine scheinbare Zunahme der kristallinen Phasen (rs-AlN, Korund und  $\gamma$ -AlON) ergibt. Da jedoch ein Teil der Hydroxide tatsächlich gelöst werden kann (vgl. absoluter Masseverlust in Abbildung 5.12b), nimmt der Anteil an rs-AlN, Korund und  $\gamma$ -AlON auch tatsächlich zu. Da die Reaktion vergleichsweise langsam verläuft, kann mit dieser Methode keine effektive Anreicherung



**Abb. 5.13:** Änderung des (a) Böhmitgehalt (in Ma%) und (b) rs-AlN-Gehalt (in mol%) bei Langzeit-Löslichkeitsversuchen für 1 h, 1 Tag (24 h), 1 Woche (168 h) und 1 Monat (720 h). Die Phasengehalte wurden mit XRD ermittelt, die amorphen Anteile wurden nicht bestimmt. Die waagerechte Linie in den Abbildungen entspricht dem Wert vor den Löslichkeitsuntersuchungen.

der Hochdruckphase des Aluminiumnitrid erfolgen. Durch die Zugabe von Phosphorsäure kann jedoch der w-AlN Anteil von 69 mol% auf immerhin 9 mol% gesenkt werden, wodurch sich eine Anreicherung der Kochsalzphase um 200% ergibt.

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die kinetische Hemmung der  $w\text{-AlN} \rightarrow \text{rs-AlN}$  Umwandlung kann entweder durch eine Erhöhung des Drucks oder der Temperatur überwunden werden. Auch von beheizten statischen Versuchen mit Vielstempelzellen ist dieser verringerte Umwandlungsdruck durch Temperaturerhöhung (16,5 GPa bei 1400 bis 1600 °C) im Vergleich zur kalten Kompression bekannt [27]. Mit den durchgeführten Schockwellenversuchen konnte bei den Versuchen mit den AlN-Nanopulvern Druck und Temperatur nicht so gering eingestellt werden, dass keine Phasenumwandlung in die Hochdruckmodifikation stattfindet. Niedrigere Drücke als 15 GPa (bei der Porosität  $k$  von 1,68) sind nur mit weniger brisanten Sprengstoffen möglich, da beim Unterschreiten einer Mindesthöhe der Sprengladung (HE) keine stabile Schockwelle mehr entsteht. Weiterhin kann der Stempel bei niedrigeren Drücken nicht mehr mit dem Probencontainer verschweißen, sodass es zu einem Aufreißen des Probencontainers und dem vollständigen Probenverlust kommt. Die kleinste mögliche Schocktemperatur wird durch die maximal mögliche Vorkompaktion des nano-AlN ( $k \geq 1,5$ ) vorgegeben.

Die tatsächliche Ausbeute der Hochdruckphase, die nach den Versuchen zurück gewonnen werden kann, hängt von zwei zusammenhängenden Prozessen ab. Um das AlN möglichst vollständig umzuwandeln, müssen Druck und Temperatur so gewählt werden, dass man sich nicht mehr im Zweiphasengebiet  $w\text{-AlN/rs-AlN}$  befindet. Durch Erhöhung der Temperatur kann der Umwandlungsdruck erheblich verringert werden. Gleichzeitig muss aber die Temperatur so gering gehalten werden, dass nach dem Schockereignis die Temperatur des Probenpulvers schnell abgesenkt wird, sodass die metastabile Hochdruckphase rs-AlN eingefroren werden kann. Aufgrund der stufenweisen Kompression, welche mit der verwendeten Reflektionsgeometrie (flache Proben) gewährleistet wird, ist im Vergleich zur Impedanzmethode bei gleichem Druck die eingetragene Energie und damit die daraus resultierende Temperaturerhöhung geringer. Da jedoch die Wärmeleitung aus dem keramischen Pulver und durch den Probencontainer vergleichsweise langsam verläuft, ist davon auszugehen, dass die Post-Schocktemperatur nicht wesentlich über der Rückwandlungstemperatur (1100 °C) liegen sollte. Eine Möglichkeit zur Optimierung der Schocksynthese ist der Einsatz eines Kühlmediums mit hoher Wärmekapazität, um die Post-Schocktemperatur schnell zu senken. Es bietet sich daher an, das Ausgangsmaterial mit einem Pulver mit hoher Wärmeleitfähigkeit und gleichzeitig hoher Impedanz (z.B. Kupferpulver) zu mischen. Das Temperaturprofil kann damit so beeinflusst werden, dass trotz hoher Schocktemperatur die Abkühlrate des Pulvers sehr hoch ist. Als Schockgeometrie eignet sich dafür die Impedanzmethode (vgl. Abschnitt 3.1.4, S. 23), wobei sich gegebenenfalls Nachteile aufgrund der geringeren Schockdauer im Vergleich zur Reflektionsmethode ergeben. Die Berechnung des Probedrucks erfolgt dann nach den Gleichungen 3.7, 3.4 und 3.5. Da durch die Untersuchungen herausgefunden wurde, dass sich die Kochsalzphase des Aluminiumnitrid äußerst stabil gegenüber Säuren verhält, kann das Kühlmedium (z.B. Kupfer) nach der Synthese ohne Verlust der Hochdruckmodifikation durch Ätzen vollständig entfernt werden. Erste Voruntersuchungen zur Synthese von rs-AlN mit der Impedanzmethode wurden durchgeführt. Dafür wurde nanokristallines AlN-Pulver mit feinem Kupferpulver gemischt und in eine Kupferkapsel mit einer definierten Porosität  $k$  gepresst. Die Untersuchungen des geschockten Materials nach dem Ätzen des Metallpulvers haben gezeigt, dass der Umwandlungsgrad des  $w\text{-AlN}$  signifikant gegenüber der Reflektionsmethode ohne Kühlmedium signifikant erhöht werden kann.

Zum besseren Verständnis des Umwandlungsmechanismus des AlN bei den Schockversuchen

sind weitere Untersuchungen der Schock-behandelten Pulver nötig. Zusätzliche Untersuchungen mit HR-TEM kombiniert mit orts aufgelöster Analytik können zur Deutung des Stabilisierungsmechanismus und den Umwandlungsprozessen beitragen. Auch der Einfluss des Sauerstoffs (Bildung von Überstrukturen, Kern-Hülle-Verteilung), sowie einer möglichen Stabilisierung durch diesen und der Al-O-N-Phasen, ist weitestgehend unbekannt. Weiterführende Untersuchungen, z.B. mittels Neutronenbeugung (ND), bei der die beiden Elemente Sauerstoff und Stickstoff stark unterschiedliche Streuquerschnitte haben, können zur Klärung der offenen Fragen beitragen.

Durch gezielte Behandlung der nanokristallinen Ausgangsmaterialien, z.B. durch Pyrolyse im Ammoniakstrom und dem konsequenten Umgang in sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre, kann der Sauerstoffgehalt signifikant verringert werden. Mit diesen Nanopulvern können dann möglichst sauerstoffarme Schock-synthetisierte Pulver hergestellt werden.

Zur Bestimmung weiterer Eigenschaften des rs-AlN, insbesondere der Wärmeleitfähigkeit und Härte, ist die Herstellung eines kompakten Sinterkörpers notwendig. Aufgrund der vergleichsweise geringen Rückwandlungstemperatur des rs-AlN und der hohen benötigten Sintertemperatur für Aluminiumnitrid ( $\sim 1900^\circ\text{C}$  für w-AlN in Stickstoffatmosphäre [33]) erscheint die Herstellung eines dichten Körpers durch konventionelles Sintern schwierig. Um das Verdichtungsverhalten und die Haftkraft zwischen den einzelnen Körnern zu verbessern und dabei gleichzeitig die Sintertemperatur zu verringern ist die Verwendung geeigneter Additive möglich. Diese führen jedoch zu einer Verschlechterung der Eigenschaften, insbesondere der Wärmeleitfähigkeit, aufgrund der Bildung von Korngrenzphasen mit anderen Eigenschaften, welche die Eigenschaften des gesinterten Volumenmaterials drastisch beeinflussen. Eine weitere Möglichkeit, um das AlN gegebenenfalls binderlos zu sintern ist die Schockkompaktion in einer zylindrischen Anordnung. Derartige Schocksinterversuche wurden u.a. mit Diamant und c-BN erfolgreich durchgeführt [213–216].

## Literatur

- [1] Keller, K., Schlothauer, T., Schwarz, M., Heide, G. und Kroke, E. „Shock wave synthesis of aluminium nitride with rocksalt structure“. In: *High Pressure Res.* 32. 1 (2012), S. 23–29.
- [2] Keller, K., Schlothauer, T., Schwarz, M., Brendler, E., Galonska, K., Heide, G. und Kroke, E. „Properties of shock-synthesized rocksalt-aluminium nitride“. In: *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites IV: Ceramic Transactions 234* (2012), S. 305–311.
- [3] Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M. und Wentorf, R. H. „Man-Made Diamonds“. In: *Nature* 176 (Juli 1955), S. 51–55.
- [4] Riedel, R. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Hrsg. von Riedel, R. Bd. 2. John Wiley & Sons, 2000.
- [5] Zerr, A., Miehe, G., Serghiou, G., Schwarz, M., Kroke, E., Riedel, R., Fueß, H., Kroll, P. und Boehler, R. „Synthesis of cubic silicon nitride“. In: *Nature* 400. 6742 (Juli 1999), S. 340–342.
- [6] Zerr, A., Kempf, M., Schwarz, M., Kroke, E., Göken, M. und Riedel, R. „Elastic Moduli and Hardness of Cubic Silicon Nitride“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 85. 1 (2002), S. 86–90.
- [7] Schlothauer, T. und Greif, A. TU Bergakademie Freiberg, Inst. f. Mineralogie, persönliche Mitteilung. 2012.
- [8] Schlothauer, T., Schwarz, M. R., Moldovan, O., Brendler, E., Moeckel, R., Kroke, E. und Heide, G. „Shock wave synthesis of oxygen-bearing spinel-type silicon nitride  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>(O,N)<sub>4</sub> in the pressure range from 30 to 72 GPa with high purity“. In: *Minerals as Advanced Materials II*. Hrsg. von Krivovichev, S. V. Springer Berlin / Heidelberg, 2012, S. 389–401.
- [9] Badding, J. V. „High-pressure synthesis, characterization, and tuning of solid state materials“. In: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28 (1998), S. 631–658.
- [10] McMillan, P. F. „New materials from high-pressure experiments“. In: *Nat. Mater.* 1. 1 (Sep. 2002), S. 19–25.
- [11] Holzapfel, W. B. und Isaacs, N. S. *High Pressure Techniques in Chemistry and Physics - A Practical Approach*. Hrsg. von Holzapfel, W. B. und Isaacs, N. S. Oxford University Press, Juli 1997.
- [12] DeCarli, P. S. und Jamieson, J. C. „Formation of Diamond by Explosive Shock“. In: *Science* 133 (1961), S. 1821–1822.
- [13] Cowan, G. R., Dunnington, B. W. und Holtzman, H. A. „Process for Synthesizing Diamond“. Pat. US3401019. 1968.
- [14] Sawaoka, A. und Akashi, T. „Formation Mechanism of High Dense Form Boron Nitride Under Shock Compression“. In: *Defect Properties and Processing of High-Technology Non-metallic Materials, Materials Research Society Symp. Proc.* Hrsg. von Crawford, J. H. Jr., Chen, Y. und Sibley, W. A. Bd. 24. Boston, MA, USA: Noth Holland New York, 1984, S. 365–371.

- [15] Sato, T. und Toshihiko, I. „Process for Producing Cubic System Boron Nitride“. Pat. US4443420. 1984.
- [16] Kuroyama, Y., Itoh, K., Liu, Z. Y., Fujita, M. und Itoh, S. „On direct transformation from hBN to cBN“. In: *J. Mater. Process. Technol.* 85. 1-3 (1999), S. 97–99.
- [17] Sekine, T., He, H., Kobayashi, T., Zhang, M. und Xu, F. „Shock-induced transformation of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to a high-pressure cubic-spinel phase“. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (Juni 2000), S. 3706–3708.
- [18] Schlothauer, T. „Aufbau und Entwicklung des Freiburger Schockwellensyntheselabors“. in Vorbereitung. Diss. TU Bergakademie Freiberg, 2014.
- [19] Christensen, N. E. und Gorczyca, I. „Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure“. In: *Phys. Rev. B* 50. 7 (Aug. 1994), S. 4397–4415.
- [20] Zhang, W., Chen, X.-R., Cai, L.-C. und Gou, Q.-Q. „Electronic and Optical Properties of Rock-Salt AlN under High Pressure via First-Principles Analysis“. In: *Comm. Theor. Phys.* 50. 4 (2008), S. 990–994.
- [21] Phillips, J. C. „Ionicity of the Chemical Bond in Crystals“. In: *Rev. Mod. Phys.* 42. 3 (Juli 1970), S. 317–356.
- [22] Thompson, M. P., Auner, G. W., Zheleva, T. S., Jones, K. A., Simko, S. J. und Hilfiker, J. N. „Deposition factors and band gap of zinc-blende AlN“. In: *J. Appl. Phys.* 89 (März 2001), S. 3331–3336.
- [23] Hultman, L., Benhenda, S., Radnoczi, G., Sundgren, J.-E., Greene, J.E. und Petrov, I. „Interfacial reactions in single-crystal-TiN (100)/Al/polycrystalline-TiN multilayer thin films“. In: *Thin Solid Films* 215. 2 (1992), S. 152–161.
- [24] Petrov, I., Mojab, E., Powell, R. C., Greene, J. E., Hultman, L. und Sundgren, J.-E. „Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction“. In: *Appl. Phys. Lett.* 60 (Mai 1992), S. 2491–2493.
- [25] Kleber, W. *Einführung in die Kristallographie*. Hrsg. von Bausch, H. J. und Bohm, J. Verlag Technik Berlin, 1998.
- [26] Paszkowicz, W., Podsiadlo, S. und Minikayev, R. „Rietveld-refinement study of aluminium and gallium nitrides“. In: *J. Alloys Compd.* 382. 1-2 (2004), S. 100–106.
- [27] Vollstädt, H., Ito, E., Akaishi, M., Akimoto, S. und Fukunaga, O. „High Pressure Synthesis of Rocksalt Type of AlN“. In: *Proc. Japan Acad., Ser. B* 66. 1 (1990), S. 7–9.
- [28] Ueno, M., Onodera, A., Shimomura, O. und Takemura, K. „X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure“. In: *Phys. Rev. B* 45. 17 (Mai 1992), S. 10123–10126.
- [29] Lawaetz, P. „Stability of the Wurtzite Structure“. In: *Phys. Rev. B* 5 (Mai 1972), S. 4039–4045.
- [30] Riedel, R. und Gaudl, K.-U. „Formation and Characterization of Amorphous Aluminum Nitride Powder and Transparent Aluminum Nitride Film by Chemical Vapor Deposition“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 74. 6 (1991), S. 1331–1334.
- [31] Slack, G. A., Tanzilli, R. A., Pohl, R. O. und Vandersande, J. W. „The intrinsic thermal conductivity of AlN“. In: *J. Phys. Chem. Solids* 48. 7 (1987), S. 641–647.
- [32] Mussler, B. und Brunner, D. „Technische Keramische Werkstoffe (DKG)“. In: Kriegesmann, J., 2001. Kap. Aluminiumnitridkeramik, S. 1–33.



- [33] Panchula, M. L. und Ying, J. Y. „Nanocrystalline Aluminum Nitride: II, Sintering and Properties“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 86. 7 (2003), S. 1121–1127.
- [34] Slack, G. A. und Bartram, S. F. „Thermal expansion of some diamondlike crystals“. In: *J. Appl. Phys.* 46 (Jan. 1975), S. 89–98.
- [35] Koshchenko, V. I., Grinberg, Y. K. und Demidenko, A. F. „Thermodynamic Properties of AlN (5-2700K), GaP (5-1500K), and BP (5-800K)“. In: *Inorg. Mater.* 20. 11 (1984), S. 1550.
- [36] Yamashita, H., Fukui, K., Misawa, S. und Yoshida, S. „Optical properties of AlN epitaxial thin films in the vacuum ultraviolet region“. In: *J. Appl. Phys.* 50 (Feb. 1979), S. 896–898.
- [37] Weimer, A. W. *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. Hrsg. von Weimer, A. W. Chapman & Hall, 1997.
- [38] Collins, A. T., Lightowers, E. C. und Dean, P. J. „Lattice Vibration Spectra of Aluminum Nitride“. In: *Phys. Rev.* 158. 3 (Juni 1967), S. 833–838.
- [39] Im, J. S., Kollmer, H., Gfroerer, O., Off, J., Scholz, F. und Hangleiter, A. „Piezoelectric field effect on optical properties of GaN/GaInN /AlGaN quantum wells“. In: *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 1999 (1999).
- [40] Bernardini, F., Fiorentini, V. und Vanderbilt, D. „Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides“. In: *Phys. Rev. B* 56. 16 (1997), R10024–R10027.
- [41] Boch, P., Glandus, J. C., Jarrige, J., Lecompte, J. P. und Mexmain, J. „Sintering, oxidation and mechanical properties of hot pressed aluminium nitride“. In: *Ceram. Int.* 8. 1 (Jan. 1982), S. 34–40.
- [42] Kroke, E., Loeffler, L., Lange, F. F. und Riedel, R. „Aluminum Nitride Prepared by Nitridation of Aluminum Oxide Precursors“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 85. 12 (2002), S. 3117–3119.
- [43] Selvaduray, G. und Sheet, L. „Aluminium nitride: review of synthesis methods“. In: *Mater. Sci. Technol.* 9 (1993), S. 463–473.
- [44] Baixia, L., Yinkui, L. und Yi, L. „Preparation of aluminium nitride from organometallic/polymeric precursors“. In: *J. Mater. Chem.* 3. 2 (1993), S. 117–127.
- [45] Park, J. R., Rhee, S. W. und Lee, K. H. „Gas-phase synthesis of AlN powders from AlCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>“. In: *J. Mater. Sci.* 28. 1 (1993), S. 57–64.
- [46] Pee, J. H., Park, J. C., Kim, Y., Hwang, K. T. und Kim, S. „Synthesis of porous nano-sized AlN by chemical vapor synthesis“. In: *Phys. Scripta* T139. 1 (Mai 2010), S. 014049.
- [47] Rojo, J. C., Slack, G. A., Morgan, K., Raghathamachar, B., Dudley, M. und Schowalter, L. J. „Report on the growth of bulk aluminum nitride and subsequent substrate preparation“. In: *J. Cryst. Growth* 231. 3 (2001), S. 317–321.
- [48] Bickermann, M., Filip, O., Epelbaum, B. M., Heimann, P., Feneberg, M., Neuschl, B., Thonke, K., Wedler, E. und Winnacker, A. „Growth of AlN bulk crystals on SiC seeds: Chemical analysis and crystal properties“. In: *J. Cryst. Growth* 339. 1 (2012), S. 13–21.
- [49] Bockowski, M., Wróblewski, M., Lucznik, B. und Grzegory, I. „Crystal growth of aluminum nitride under high pressure of nitrogen“. In: *Mater. Sci. Semicond. Process.* 4. 6 (2001), S. 543–548.
- [50] Neumayer, D. A. und Ekerdt, J. G. „Growth of Group III Nitrides. A Review of Precursors and Techniques“. In: *Chem. Mater.* 8. 1 (1996), S. 9–25.

- [51] Ambacher, O. „Growth and applications of Group III-nitrides“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31. 20 (1998), S. 2653–2710.
- [52] Kung, P. und Razeghi, M. „III-Nitride wide bandgap semiconductors: a survey of the current status and future trends of the material and device technology“. In: *Opto-Electron. Rev.* 8. 3 (2000), S. 201–239.
- [53] Werdecker, W. und Aldinger, F. „Aluminum Nitride-An Alternative Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits“. In: *IEEE Trans. Compon., Hybrids., Manuf. Technol.* 7. 4 (1984), S. 399–404.
- [54] Miyashiro, F., Iwase, N., Tsuge, A., Ueno, F., Nakahashi, M. und Takahashi, T. „High thermal conductivity aluminum nitride ceramic substrates and packages“. In: *IEEE Trans. Compon., Hybrids., Manuf. Technol.* 13. 2 (Juni 1990), S. 313–319.
- [55] Razeghi, M., Yasan, A., McClintock, R., Mayes, K., Shiell, D., Darvish, S. R. und Kung, P. „Review of III-nitride optoelectronic materials for light emission and detection“. In: *Phys. Status Solidi C* 1. 2 (2004), S. 141–148.
- [56] Lei, W., Liu, D., Ma, Y., Chen, X., Tian, F., Zhu, P., Chen, X., Cui, Q. und Zou, G. „Scandium-Doped AlN 1D Hexagonal Nanoprisms: A Class of Room-Temperature Ferromagnetic Materials“. In: *Angew. Chem.* 122. 1 (2010), S. 177–180.
- [57] Li, J., Fan, Z. Y., Dahal, R., Nakarmi, M. L., Lin, J. Y. und Jiang, H. X. „200 nm deep ultraviolet photodetectors based on AlN“. In: *Appl. Phys. Lett.* 89. 21 (Nov. 2006), S. 213510.
- [58] Alexander, C. S., Reinhart, W. D., Thornhill, T. F. und Chhabildas, L. C. „Armor Options: A Comparison of the Dynamic Response of Materials in the Aluminum Oxide-Aluminum Nitride Family“. In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7. 5 (2010), S. 587–594.
- [59] Branicio, P. S., Kalia, R. K., Nakano, A., Vashishta, P., Shimojo, F. und Rino, J. P. „Atomistic damage mechanisms during hypervelocity projectile impact on AlN: A large-scale parallel molecular dynamics simulation study“. In: *J. Mech. Phys. Solids* 56. 5 (2008), S. 1955–1988.
- [60] Reaugh, J. E., Holt, A. C., Welkins, M. L., Cunningham, B. J., Hord, B. L. und Kusubov, A. S. „Impact studies of five ceramic materials and pyrex“. In: *Int. J. Impact Engng.* 23. 1 (1999), S. 771–782.
- [61] Chelikowsky, J. R. „High-pressure phase transitions in diamond and zinc-blende semiconductors“. In: *Phys. Rev. B* 35. 3 (Jan. 1987), S. 1174–1180.
- [62] Uehara, S., Masamoto, T., Onodera, A., Ueno, M., Shimomura, O. und Takemura, K. „Equation of state of the rocksalt phase of III-V nitrides to 72 GPa or higher“. In: *J. Phys. Chem. Solids* 58. 12 (1997), S. 2093–2099.
- [63] Mashimo, T., Uchino, M., Nakamura, A., Kobayashi, T., Takasawa, E., Sekine, T., Noguchi, Y., Hikosaka, H., Fukuoka, K. und Syono, Y. „Yield properties, phase transition, and equation of state of aluminum nitride (AlN) under shock compression up to 150 GPa“. In: *J. Appl. Phys.* 86 (Dez. 1999), S. 6710–6716.
- [64] Serrano, J., Rubio, A., Hernandez, E., Munoz, A. und Mujica, A. „Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures“. In: *Phys. Rev. B* 62 (Dez. 2000), S. 16612–16623.
- [65] Van Vechten, J. A. „Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. III. Pressure-Temperature Phase Diagrams, Heats of Mixing, and Distribution Coefficients“. In: *Phys. Rev. B* 7 (Feb. 1973), S. 1479–1507.

- [66] Kondo, K., Sawaoka, A., Sato, K. und Ando, M. „Shock compression and phase transformation of AlN and BP“. In: *AIP Conf. Proc.* 78. 1 (Apr. 1982), S. 325–329.
- [67] Vollstädt, H. und Recht, H. „Verfahren zur Herstellung von kubischem Aluminiumnitrid“. Patent DD000000292903A5. 1991.
- [68] Van Camp, P. E., Van Doren, V. E. und Devreese, J. T. „High-pressure properties of wurtzite- and rocksalt-type aluminum nitride“. In: *Phys. Rev. B* 44. 16 (Okt. 1991), S. 9056–9059.
- [69] Saib, S., Bouarissa, N., Rodríguez-Hernández, P. und Muñoz, A. „Structural and dielectric properties of AlN under pressure“. In: *Physica B* 403. 21-22 (2008), S. 4059–4062.
- [70] Gorczyca, I., Christensen, N. E., Perlin, P., Grzegory, I., Jun, J. und Bockowski, M. „High pressure phase transition in aluminium nitride“. In: *Solid State Commun.* 79. 12 (Sep. 1991), S. 1033–1034.
- [71] Perlin, P., Polian, A. und Suski, T. „Raman-scattering studies of aluminum nitride at high pressure“. In: *Phys. Rev. B* 47. 5 (Feb. 1993), S. 2874–2877.
- [72] Xia, Q., Xia, H. und Ruoff, A. L. „Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition“. In: *J. Appl. Phys.* 73. 12 (1993), S. 8198–8200.
- [73] Kipp, M. E. und Grady, D. E. „Shock phase transformation and release properties of aluminum nitride“. In: *J. Phys. IV France* 04 (1994), S. 249–256.
- [74] Nakamura, A. und Mashimo, T. „Shock-induced phase transition of AlN“. In: *AIP Conf. Proc.* Hrsg. von Schmidt, S. C., Shaner, J. W., Samara, G. A. und Ross, M. Bd. 309. 1. Colorado Springs, Colorado (USA): AIP, Juli 1994, S. 303–305.
- [75] Wang, Z., Tait, K., Zhao, Y., Schiferl, D., Zha, C., Uchida, H. und Downs, R. „Size-Induced Reduction of Transition Pressure and Enhancement of Bulk Modulus of AlN Nanocrystals“. In: *J. Phys. Chem. B* 108. 31 (Aug. 2004), S. 11506–11508.
- [76] Shen, L. H., Li, X. F., Ma, Y. M., Yang, K. F., Lei, W. W., Cui, Q. L. und Zou, G. T. „Pressure-induced structural transition in AlN nanowires“. In: *Appl. Phys. Lett.* 89. 14 (Okt. 2006), S. 141903.
- [77] Manjón, F. J., Errandonea, D., Romero, A. H., Garro, N., Serrano, J. und Kuball, M. „Lattice dynamics of wurtzite and rocksalt AlN under high pressure: Effect of compression on the crystal anisotropy of wurtzite-type semiconductors“. In: *Phys. Rev. B* 77. 20 (Mai 2008), S. 205204.
- [78] Shen, L., Cui, Q., Ma, Y., Li, Q., Ma, Y., Liu, B. und Cui, T. „Raman Scattering Study of AlN Nanowires under High Pressure“. In: *J. Phys. Chem. C* 114. 18 (2010), S. 8241–8244.
- [79] Bayarjargal, L. und Winkler, B. „High (pressure, temperature) phase diagrams of ZnO and AlN from second harmonic generation measurements“. In: *Appl. Phys. Lett.* 100. 2 (2012), S. 021909.
- [80] Grady, D. E. „Shock-wave compression of brittle solids“. In: *Mech. Mater.* 29. 3-4 (Aug. 1998), S. 181–203.
- [81] Cai, J. und Chen, N. „Microscopic mechanism of the wurtzite-to-rocksalt phase transition of the group-III nitrides from first principles“. In: *Phys. Rev. B* 75. 13 (Apr. 2007), S. 134109.
- [82] Christensen, N. E. und Gorczyca, I. „Calculated structural phase transitions of aluminum nitride under pressure“. In: *Phys. Rev. B* 47. 8 (Feb. 1993), S. 4307–4314.

- [83] Saitta, A. M. und Decremps, F. „Unifying description of the wurtzite-to-rocksalt phase transition in wide-gap semiconductors: The effect of  $d$  electrons on the elastic constants“. In: *Phys. Rev. B* 70. 3 (2004), S. 035214.
- [84] Saib, S. und Bouarissa, N. „Structural properties of AlN from first principles calculations“. In: *Eur. Phys. J. B* 47. 3 (Okt. 2005), S. 379–383.
- [85] Costales, A., Blanco, M. A., Francisco, E., Solano, C. J. F. und Pendas, A. M. „Theoretical Simulation of AlN Nanocrystals“. In: *J. Phys. Chem. C* 112. 17 (Mai 2008), S. 6667–6676.
- [86] Peng, F., Chen, D., Fu, H. und Cheng, X. „The phase transition and the elastic and thermodynamic properties of AlN: First principles“. In: *Physica B* 403 (Dez. 2008), S. 4259–4263.
- [87] Durandurdu, M. „Pressure-induced phase transition in AlN: An ab initio molecular dynamics study“. In: *J. Alloys Compd.* 480. 2 (Juli 2009), S. 917–921.
- [88] Xu, B. „Theoretical study of pressure-induced phase transitions and thermal properties for main-group oxides and nitrides“. Diss. Auburn University, 2009.
- [89] Xiao, H. Y., Jiang, X. D., Duan, G., Gao, F., Zu, X. T. und Weber, W. J. „First-principles calculations of pressure-induced phase transformation in AlN and GaN“. In: *Comp. Mater. Sci.* 48. 4 (2010), S. 768–772.
- [90] Siegel, A., Parlinski, K. und Wdowik, U. D. „Ab initio calculation of structural phase transitions in AlN crystal“. In: *Phys. Rev. B* 74. 10 (Sep. 2006), S. 104116.
- [91] D’Yachkov, L. G., Zhilyakov, L. A. und Kostanovskii, A. V. „Melting of Aluminum Nitride at Atmospheric Nitrogen Pressure“. In: *Tech. Phys.* 45 (Juli 2000), S. 928–930.
- [92] Morkoc, H. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Hrsg. von Morkoc, H. Bd. 1. Wiley VCH, Berlin, 2008, S. 25.
- [93] Rafaja, D., Wüstefeld, C., Dopita, M., Klemm, V., Heger, D., Schreiber, G. und Šíma, M. „Formation of defect structures in hard nanocomposites“. In: *Surf. Coat. Technol.* 203. 5-7 (2008), S. 572–578.
- [94] Rafaja, D., Merkewitz, T., Polzer, C., Klemm, V., Schreiber, G., Polcik, P. und Kathrein, M. „Effect of the targets microstructure on the microstructure of the cathodic arc evaporated  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  coatings“. In: *Proceedings of the 17th Plansee Seminar*. 2009, HM38/1–12.
- [95] Mayrhofer, P. H., Horling, A., Karlsson, L., Sjolen, J., Larsson, T., Mitterer, C. und Hultman, L. „Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system“. In: *Appl. Phys. Lett.* 83. 10 (2003), S. 2049–2051.
- [96] Rafaja, D., Wüstefeld, C., Baehtz, C., Klemm, V., Dopita, M., Motylenko, M., Michotte, C. und Kathrein, M. „Effect of Internal Interfaces on Hardness and Thermal Stability of Nanocrystalline  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  Coatings“. In: *Metall. Mater. Trans. A* 42. 3 (2011), S. 559–569.
- [97] Zhang, R. F. und Veprek, S. „Phase stabilities and spinodal decomposition in the  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  system studied by ab initio LDA and thermodynamic modeling: Comparison with the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  and  $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  systems“. In: *Acta Mater.* 55. 14 (2007), S. 4615–4624.
- [98] Sheng, S. H., Zhang, R. F. und Veprek, S. „Phase stabilities and thermal decomposition in the  $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  system studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling“. In: *Acta Mater.* 56. 5 (2008), S. 968–976.
- [99] Sekine, T. und Kobayashi, T. „Phase transition in ceramics under shock wave compression“. In: *New Diamond Front. Carbon Technol.* 13. 3 (2003), S. 153–160.

- [100] Kondo, K., Soga, S., Rapoport, E., Sawaoka, A. und Araki, M. „Shock-compaction features and shock-induced chemical reaction in some ceramic powders“. In: *J. Mater. Sci.* 21. 5 (Mai 1986), S. 1579–1590.
- [101] Edelstein, A. S. und Cammarata, R. C. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Hrsg. von Edelstein, A. S. und Cammarata, R. C. Taylor & Francis, 1996.
- [102] Cain, M. und Morrell, R. „Nanostructured ceramics: a review of their potential“. In: *Appl. Organomet. Chem.* 15. 5 (2001), S. 321–330.
- [103] Rafaja, D., Wüstefeld, C., Motylenko, M., Schimpf, C., Barsukova, T., Schwarz, M. R. und Kroke, E. „Interface phenomena in (super)hard nitride nanocomposites: from coatings to bulk materials“. In: *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012), S. 5081–5101.
- [104] Tolbert, S. H. und Alivisatos, A. P. „Size Dependence of a First Order Solid-Solid Phase Transition: The Wurtzite to Rock Salt Transformation in CdSe Nanocrystals“. In: *Science* 265. 5170 (1994), S. 373–376.
- [105] Wang, Z., Saxena, S. K., Pischedda, V., Liermann, H. P. und Zha, C. S. „In situ x-ray diffraction study of the pressure-induced phase transformation in nanocrystalline CeO<sub>2</sub>“. In: *Phys. Rev. B* 64. 1 (Juli 2001), S. 012102.
- [106] Olsen, J. S., Gerward, L. und Jiang, J. Z. „On the rutile/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type phase boundary of TiO<sub>2</sub>“. In: *J. Phys. Chem. Solids* 60. 2 (1999), S. 229–233.
- [107] Jiang, Z., Olsen, J. S., Gerward, L. und Morup, S. „Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals“. In: *Europhys. Lett.* 44. 5 (1998), S. 620–626.
- [108] Volmer, H. und Weber, A. „Keimbildung in übersättigten Gebilden“. In: *Z. Phys. Chem.* 119 (1926), S. 277–301.
- [109] Becker, R. und Döring, W. „Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen“. In: *Annalen der Physik* 416. 8 (1935), S. 719–752.
- [110] Morgan, B. J. und Maddan, P. A. „Simulation of the pressure-driven wurtzite to rock salt phase transition in nanocrystals“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 3304–3313.
- [111] Sakai, T. „Hot pressing of the AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system“. In: *J. Ceram. Assoc. Japan* 86. 991 (1978), S. 125–130.
- [112] Guillo, P. „Thesis No. 32-85“. Magisterarb. Université de Limoges, 1985.
- [113] Lejus, A. „Sur la formation á haute température de spinelles non stoechiométriques et de phases dérivées dans plusieurs systèmes d’oxydes á base d’alumine et dans le système alumine-nitride d’aluminium“. In: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1 (1964), S. 53–95.
- [114] Willems, H. X., Hendrix, M. M. R. M., With, G. de und Metselaar, R. „Thermodynamics of Alon II: Phase relations“. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 10. 4 (1992), S. 339–346.
- [115] Collongues, R., Gilles, J. C., Lejus, A. M., Jorba, M. Perez y und Michel, D. „Recherches sur les oxynitrides métalliques“. In: *Mater. Res. Bull.* 2. 9 (1967), S. 837–848.
- [116] Tabary, P. und Servant, C. „Crystalline and microstructure study of the AlN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> section in the Al–N–O system. I. Polytypes and  $\gamma$ -AlON spinel phase“. In: *J. Appl. Crystallogr.* 32. 2 (Apr. 1999), S. 241–252.
- [117] Takebe, H., Kameda, T., Komatsu, M., Komeya, K. und Morinaga, K. „Fabrication of Translucent Sintered Aluminum Oxynitride Spinel (AION)“. In: *J. Ceram. Soc. Jpn.* 97. 1122 (1989), S. 166–173.

- [118] McCauley, J. W. und Corbin, N. D. „Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (ALON)“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 62. 9-10 (1979), S. 476–479.
- [119] Ramsdell, L. S. „Studies on silicon carbide“. In: *Am. Mineral.* 32 (1947), S. 64–82.
- [120] Krishnan, K. M., Rai, R. S., Thomas, G., Corbin, N. D. und McCauley, J. W. „Characterization of Long Period Polytypoid Structures in The  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN System“. In: *MRS Online Proceedings Library* 60 (1985), S. 211–218.
- [121] Corbin, N. D. „Aluminum oxynitride spinel: A review“. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 5. 3 (1989), S. 143–154.
- [122] McCauley, J. W. „A Simple Model for Aluminum Oxynitride Spinel“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 61. 7-8 (1978), S. 372–373.
- [123] Jack, K. „Sialons and related nitrogen ceramics“. In: *J. Mater. Sci.* 11. 6 (1976), S. 1135–1158.
- [124] Tendeloo, G., Faber, K. T. und Thomas, G. „Characterization of AlN ceramics containing long-period polytypes“. In: *J. Mater. Sci.* 18 (1983), S. 525–532.
- [125] Yu, Y., Tangen, I.-L., Grande, T., Høier, R. und Einarsrud, M.-A. „HRTEM Investigations of New AlN Polytypoids in the High-AlN Region of the AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  System“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 87. 2 (2004), S. 275–278.
- [126] Bando, Y., Kurashima, K. und Nakano, S. „Modern applications of a new 300 kV field emission transmission electron microscope to the study of advanced materials“. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 16. 3 (1996), S. 379–384.
- [127] Bartram, S. F. und Slack, G. A. „ $\text{Al}_{10}\text{N}_8\text{O}_3$  and  $\text{Al}_9\text{N}_7\text{O}_3$ , two new repeated-layer structures in the AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  system“. In: *Acta Cryst. B* 35. 9 (1979), S. 2281–2283.
- [128] Goursat, P., Goeriot, P. und Billy, M. „Contribution a l’etude du systeme Al/O/N I – reactive de l’oxynitride d’aluminium  $\gamma$ “. In: *Mater. Chem.* 1. 2 (1976), S. 131–149.
- [129] Goursat, P., Billy, M., Goeriot, P., Labbe, J. C., Villechenoux, J. M., Roult, G. und Bardolle, J. „Contribution a l’etude du systeme Al/O/N II: Retention d’azote dans les produits d’oxydation de l’oxynitride d’aluminium  $\gamma$ “. In: *Mater. Chem.* 6. 2 (1981), S. 81–93.
- [130] Michel, D. „Contribution a l’etude de phenomenes d’ordonnement de defauts dans des monocristaux de materiaux refractaires a base d’alumine et de zircone“. In: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 9 (1972), S. 225–242.
- [131] Lefebvre, A. „Structure à antiphases périodiques de l’oxynitride d’aluminium  $\delta_1$  non-stoechiométrique de composition  $9\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN“. In: *J. Appl. Crystallogr.* 8. 2 (Apr. 1975), S. 235–242.
- [132] Huang, T., Parrish, W., Masciocchi, N. und Wang, P. „Derivation of d-values from digitized X-ray and synchrotron diffraction data“. In: *Adv. X-Ray Anal.* 33 (1990), S. 295–303.
- [133] Goldman, L. M., Twedt, R., Balasubramanian, S. und Sastri, S. „ALON optical ceramic transparencies for window, dome, and transparent armor applications“. In: *Proc. SPIE 8016, Window and Dome Technologies and Materials XII*. Hrsg. von Tustison, R. W. Bd. 8016. 2011, S. 8–14.
- [134] Trimm, D.L. und Stanislaus, A. „The control of pore size in alumina catalyst supports: A review“. In: *Applied Catalysis* 21. 2 (1986), S. 215–238.

- [135] Levin, I. und Brandon, D. „Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 81. 8 (1998), S. 1995–2012.
- [136] Funamori, N. und Jeanloz, R. „High-Pressure Transformation of  $Al_2O_3$ “. In: *Science* 278. 5340 (1997), S. 1109–1111.
- [137] Ono, S., Oganov, A. R., Koyama, T. und Shimizu, H. „Stability and compressibility of the high-pressure phases of  $Al_2O_3$  up to 200 GPa: Implications for the electrical conductivity of the base of the lower mantle“. In: *Earth Planet. Sci. Lett.* 246. 3-4 (2006), S. 326–335.
- [138] Sekine, T., Li, X., Kobayashi, T., Yamashita, Y., Patel, P. und W., McCauley J. „Aluminum oxynitride at pressures up to 180 GPa“. In: *J. Appl. Phys.* 94 (Okt. 2003), S. 4803–4806.
- [139] Thoma, K., Hornemann, U., Sauer, M. und Schneider, E. „Shock waves—Phenomenology, experimental, and numerical simulation“. In: *Meteorit. Planet. Sci.* 40. 9/10 (2005), S. 1283–1298.
- [140] Barker, L. M., Shahinpoor, M. und Chhabildas, L. C. „High-Pressure Shock Compression of Solids“. In: Hrsg. von Asay, J. R. und Shahinpoor, M. Springer, 1993. Kap. Experimental and Diagnostic Techniques, S. 43–74.
- [141] Carton, E. P. *Dynamic compaction of ceramics and composites*. Hrsg. von Carton, E. P. Delft University Press, 1997.
- [142] Boslough, M. B. und Asay, J. R. „High-Pressure Shock Compression of Solids“. In: Hrsg. von Asay, J. R. und Shahinpoor, M. Springer, 1993. Kap. Basic Principles of Shock Compression, S. 7–42.
- [143] Batsanov, S. S. *Effect of Explosions on Materials*. Hrsg. von Batsanov, S.S. Springer, 1994.
- [144] Ahrens, T. J. „High-Pressure Shock Compression of Solids“. In: Hrsg. von Asay, J. R. und Shahinpoor, M. Springer, 1993. Kap. Equation of State, S. 75–114.
- [145] Trunin, R. F. „Shock compression of condensed materials (laboratory studies)“. In: *Physics-Uspekhi* 44. 4 (2001), S. 371–396.
- [146] Trunin, R. F., Gudarenko, L. F., Zhernokletov, M. V. und Simakov, G. V. *Experimental Data on Shock Compression and Adiabatic Expansion of Condensed Matter*. Hrsg. von Trunin, R. F. Russian Federal Nuclear Center - VNIIEF, 2001.
- [147] Marsh, S. P. *LASL Shock Hugoniot Data*. Hrsg. von Marsh, S. P. University of California Press, 1980.
- [148] Meyers, M. A., Benson, D. J. und Olevsky, E. A. „Shock consolidation: Microstructurally-based analysis and computational modeling“. In: *Acta Mater.* 47. 7 (1999), S. 2089–2108.
- [149] Milyavskiy, V.V. „Empirical estimates of shock compression parameters for porous materials“. In: *High Temp.* 38. 2 (März 2000), S. 215–223.
- [150] Milyavskiy, V.V. „Simplified Equation for the Shock Wave Compaction of Porous Materials“. In: *Proceedings of IHPS3, Warsaw*. 1999.
- [151] DeCarli, P. S. und Meyers, M. A. „Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals: Concepts and Applications“. In: Hrsg. von Meyers, M. A. und Murr, L. E. New York: Plenum Publishing Corporation, 1981. Kap. Design of uniaxial strain shock recovery experiments, S. 341–373.
- [152] Adadurov, G. A., Aliev, Z. G., Atovmyan, L. O., Bavina, T. V., Borod'Ko, Y. G., Breusov, O. N., Dremin, A. N., Muranevich, A. K. und Pershin, S. V. „Formation of a Wurtzite-like Modification of Boron Nitride in Shock Compression“. In: *Sov. Phys. Dokl.* 12 (Aug. 1967), S. 173.

- [153] Rosenberg, Z., Brar, N. S. und Bless, S. J. „Dynamic high-pressure properties of AlN ceramic as determined by flyer plate impact“. In: *J. Appl. Phys.* 70 (Juli 1991), S. 167–171.
- [154] Dandekar, D. P., Abbate, A. und Frankel, J. „Equation of state of aluminum nitride and its shock response“. In: *J. Appl. Phys.* 76 (Okt. 1994), S. 4077–4085.
- [155] Nakamura, A., Mashimo, T. und M., Kodama. „Shock compression in AlN ceramics“. In: *Mechanical behaviour of materials–VI*. Hrsg. von Jono, M. und Inoue, T. Kyoto: Pergamon New York, 1992, S. 395–400.
- [156] Bakanova, A. A., Bugayeva, V. A., Dudoladov, I. P. und Trunin, R. F. „Shock compression of nitrides and carbides of metals“. In: *Physics of the Solid Earth* 31. 6 (1996), S. 513–518.
- [157] Gurney, R. W. *The Initial Velocities of Fragments from Bombs, Shell, Grenades*. Techn. Ber. Army Ballistic Research Lab Aberdeen Proving Ground MD, 1943.
- [158] Al'tshuler, L. V., Bakanova, A. A., Dudoladov, I. P., Dynin, E. A., Trunin, R. F. und Chekin, B. S. „Shock adiabatic curves of metals“. In: *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 22. 2 (1981), S. 145–169.
- [159] Dobratz, B. M und Crawford, P. C. *LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*. Hrsg. von Dobratz, B. M. und Crawford, P. C. ISEE Explosives Engineers, 1985.
- [160] Krebs, H. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Arbeitsgebiet Spreng- und Treibmittel, persönliche Mitteilung. 2011.
- [161] Rietveld, H. M. „A profile refinement method for nuclear and magnetic structures“. In: *J. Appl. Crystallogr.* 2. 2 (Juni 1969), S. 65–71.
- [162] Bergmann, J., Kleeberg, R. und Taut, T. „Quantitative Phase Analysis Using a New Rietveld Algorithm – Assisted by Improved Stability and Convergence Behavior“. In: *Advances in X-Ray Analysis*. Bd. 40. 1997, S. 425–436.
- [163] Brindely, G. W. „The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods“. In: *Philos. Mag.* 36 (1945), S. 347–369.
- [164] Stadelmann, P. A. „EMS – a Software Package for Electron Diffraction Analysis and HREM Image Simulation in Materials Science“. In: *Ultramicroscopy* 21. 2 (1987), S. 131–146.
- [165] Smith, B. C. „Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy“. In: Taylor & Francis Group, 2011. Kap. Proper Use of Spectral Processing, S. 55–86.
- [166] Heide, K., Gerth, K. und Hartmann, E. „The detection of an inorganic hydrocarbon formation in silicate melts by means of a direct-coupled-evolved-gas-analysis-system (DEGAS)“. In: *Thermochim. Acta* 354. 1-2 (2000), S. 165 –172.
- [167] McQueen, R. G. und Marsh, S. P. „Equation of State for Nineteen Metallic Elements from Shock-Wave Measurements to Two Megabars“. In: *J. Appl. Phys.* 31 (Juli 1960), S. 1253–1269.
- [168] Edwards, P. P., Johnston, R. L. und Rao, C. N. R. „On the Size-Induced Metal-Insulator Transition in Clusters and Small Particles“. In: *Metal Clusters in Chemistry*. Hrsg. von Braunstein, P., Oro, L. A. und Raithby, P. R. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999, S. 1454–1481.



- [169] Hubbel, J. H. und Seltzer, S. M. *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements  $Z = 1$  to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest*. Techn. Ber. National Institute of Standards, Technology, Radiation und Biomolecular Physics Division, 1996.
- [170] Ida, T. und Kimura, K. „Effect of sample transparency in powder diffractometry with Bragg–Brentano geometry as a convolution“. In: *J. Appl. Crystallogr.* 32. 5 (Okt. 1999), S. 982–991.
- [171] Ying, J. Y., Benziger, J. B. und Gleiter, H. „Photoacoustic infrared spectroscopy of nanoclusters  $\text{Al}_2\text{O}_3$  clusters and cluster-assembled solids“. In: *Phys. Rev. B* 48. 3 (Juli 1993), S. 1830–1836.
- [172] Vlaev, L., Damyanov, D. und Mohamed, M. M. „Infrared spectroscopy study of the nature and reactivity of a hydrate coverage on the surface of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ “. In: *Colloid Surface* 36. 3 (1989), S. 427–437.
- [173] Zhang, Y. und Binner, J. „Hydrolysis process of a surface treated aluminum nitride powder - A FTIR study“. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 21. 10 (2002), S. 803–805.
- [174] Costa, T. M. H., Gallas, M. R., Benvenuti, E. V. und Jornada, J. A. H. da. „Study of Nanocrystalline  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Produced by High-Pressure Compaction“. In: *J. Phys. Chem. B* 103. 21 (1999), S. 4278–4284.
- [175] Mazur, U. und Cleary, A. C. „Infrared and tunneling spectroscopy study of aluminum nitride films prepared by ion-beam deposition“. In: *J. Phys. Chem.* 94. 1 (Jan. 1990), S. 189–194.
- [176] Peri, J. B. und Hannan, R. B. „Surface Hydroxyl Groups on  $\gamma$ -Alumina“. In: *J. Phys. Chem.* 64. 10 (1960), S. 1526–1530.
- [177] Baraton, M.-I., Chen, X. und Gonsalves, K. E. „FTIR analysis of the surface of nanostructured aluminium nitride powder prepared via chemical synthesis“. In: *J. Mater. Chem.* 6. 8 (1996), S. 1407–1412.
- [178] Mazur, U. „Infrared study of aluminum nitride films prepared by ion beam deposition. 1. Effects of film thickness, aging, and moisture“. In: *Langmuir* 6. 8 (Aug. 1990), S. 1331–1337.
- [179] Fitzgerald, J. J., Kohl, S. D., Piedra, G., Dec, S. F. und Maciel, G. E. „Observation of four-coordinate aluminum oxynitride ( $\text{AlO}_{4-x}\text{N}_x$ ) environments in AlON solids by MAS  $^{27}\text{Al}$  NMR at 14 T“. In: *Chem. Mater.* 6. 11 (Nov. 1994), S. 1915–1917.
- [180] Li, H. D., Zou, G. T., Wang, H., Yang, H. B., Li, D. M., Li, M. H., Yu, S., Wu, Y. und Meng, Z. F. „Synthesis and Infrared Study of Nanosized Aluminum Nitride Powders Prepared by Direct Current Arc Plasma“. In: *J. Phys. Chem. B* 102. 44 (Okt. 1998), S. 8692–8695.
- [181] Chen, X. und Gonsalves, K. E. „Synthesis and properties of an aluminum nitride/polyimide nanocomposite prepared by a nonaqueous suspension process“. In: *J. Mater. Res.* 12 (Mai 1997), S. 1274–1286.
- [182] Liao, H. M., Sodhi, R. N. S. und Coyle, T. W. „Surface composition of AlN powders studied by x-ray photoelectron spectroscopy and bremsstrahlung-excited Auger electron spectroscopy“. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 11. 5 (Sep. 1993), S. 2681–2686.
- [183] Dalmau, R., Collazo, R., Mita, S. und Sitar, Z. „X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Aluminum Nitride Surface Oxides: Thermal and Hydrothermal Evolution“. In: *J. Electron. Mater.* 36. 4 (2007), S. 414–419.

- [184] Estienne, J. und Cerclier, O. „Structural Characterization of Synthetic Boehmites by IRTF-Spectroscopy and X-Ray Diffractometry“. In: *Mater. Sci. Forum* 133-136 (1993), S. 721–726.
- [185] Wefers, K. und Misra, C. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Technical Paper 19. Alcoa Laboratories, Revised, 1987.
- [186] Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Toulhoat, H. und Artacho, E. „Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study“. In: *J. Phys. Chem. B* 106. 20 (2002), S. 5155–5162.
- [187] Sato, T. „Thermal decomposition of aluminium hydroxides to aluminas“. In: *Thermochim. Acta* 88. 1 (1985), S. 69–84.
- [188] Fukumoto, S., Hookabe, T. und Tsubakino, H. „Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions“. In: *J. Mater. Sci.* 35. 11 (2000), S. 2743–2748.
- [189] Dweck, J., Aderne, R. und Shanefield, D. „Aluminum Nitride Oxidation by Simultaneous TG and DTA“. In: *J. Therm. Anal. Calorim.* 64. 3 (2001), S. 1163–1169.
- [190] Bowen, P., Highfield, J. G., Mocellin, A. und Ring, T. A. „Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environment“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 73. 3 (1990), S. 724–728.
- [191] Katnani, A. D. und Papathomas, K. I. „Kinetics and initial stages of oxidation of aluminum nitride: Thermogravimetric analysis and x-ray photoelectron spectroscopy study“. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 5. 4 (1987), S. 1335–1340.
- [192] Hou, X., Chou, K.-C., Zhong, X. und Seetharaman, S. „Oxidation kinetics of aluminum nitride at different oxidizing atmosphere“. In: *J. Alloys Compd.* 465. 1-2 (2008), S. 90–96.
- [193] Lin, C.-Y. und Lu, F.-H. „Oxidation behavior of AlN films at high temperature under controlled atmosphere“. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 28. 3 (2008), S. 691–698.
- [194] Geng, Y. und Norton, M. G. „Early stages of oxidation of aluminum nitride“. English. In: *J. Mater. Res.* 14. 7 (1999), S. 2708–2711.
- [195] Bandyopadhyay, S., Rixecker, G., Aldinger, F., Pal, S., Mukherjee, K. und Maiti, H. S. „Effect of Reaction Parameters on  $\gamma$ -AlON Formation from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and AlN“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 85. 4 (2002), S. 1010–1012.
- [196] Irene, E., Silvestri, V. und Woolhouse, G. „Some properties of chemically vapor deposited films of  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$  on silicon“. In: *J. Electron. Mater.* 4. 3 (1975), S. 409–427.
- [197] Saib, S., Bouarissa, N., Rodríguez-Hernández, P. und Muñoz, A. „First-principles study of high-pressure phonon dispersions of wurtzite, zinc-blende, and rocksalt AlN“. In: *J. Appl. Phys.* 103. 1 (Jan. 2008), S. 013506.
- [198] Limpijumng, S. und Jungthawan, S. „First-principles study of the wurtzite-to-rocksalt homogeneous transformation in ZnO: A case of a low-transformation barrier“. In: *Phys. Rev. B* 70. 5 (Aug. 2004), S. 054104.
- [199] McCauley, J. W. und Corbin, N. D. „Progress in Nitrogen Ceramics“. In: Hrsg. von Riley, F. L. NATO Advanced Study Institute on Nitrogen Ceramics, 1983. Kap. High Temperature Reactions and Microstructures in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –AlN System, S. 111–118.
- [200] Tabary, P., Servant, C. und Alary, J. A. „Microstructure and phase transformations in the AlN– $\text{Al}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system“. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 20. 7 (2000), S. 913–926.
- [201] Iwata, A., Akedo, J. und Lebedev, M. „Cubic Aluminum Nitride Transformed Under Reduced Pressure Using Aerosol Deposition Method“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 88. 4 (2005), S. 1067–1069.

- [202] Jacobs, K. und Alivisatos, A. P. „Nanocrystals as Model Systems for Pressure-Induced Structural Phase Transitions“. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 44. 1 (2001), S. 59–72.
- [203] Zhang, R. F. und Veprek, S. „Deformation paths and atomistic mechanism of B4 → B1 phase transformation in aluminium nitride“. In: *Acta Mater.* 57. 7 (2009), S. 2259–2265.
- [204] Chen, C.-C., Herhold, A. B., Johnson, C. S. und Alivisatos, A. P. „Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals“. In: *Science* 276. 5311 (1997), S. 398–401.
- [205] Alivisatos, A. P. „Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals“. In: *J. Phys. Chem.* 100. 31 (1996), S. 13226–13239.
- [206] Zvoriste, C. E., Dubrovinsky, L., Hering, S. A., Huppertz, H., Riedel, R. und Kinski, I. „Diamond anvil cell syntheses and compressibility studies of the spinel-structured gallium oxonitride“. In: *High Pressure Res.* 29. 3 (2009), S. 389–395.
- [207] Ueno, M., Yoshida, M., Onodera, A., Shimomura, O. und Takemura, K. „Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN“. In: *Phys. Rev. B* 49 (Jan. 1994), S. 14–21.
- [208] Highfield, J. G. und Bowen, P. „Diffuse-reflectance Fourier-transform infrared spectroscopic studies of the stability of aluminum nitride powder in an aqueous environment“. In: *Anal. Chem.* 61. 21 (Nov. 1989), S. 2399–2402.
- [209] Kocjan, A., Dakskobler, A., Krnel, K. und Kosmac, T. „The course of the hydrolysis and the reaction kinetics of AlN powder in diluted aqueous suspensions“. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 31. 5 (2011), S. 815–823.
- [210] Young, C.-D. und Duh, J.-G. „Corrosion of aluminium nitride substrates in acid, alkaline solutions and water“. In: *J. Mater. Sci.* 30. 1 (1995), S. 185–195.
- [211] Krnel, K. und Kosmac, T. „Reactivity of Aluminum Nitride Powder in Dilute Inorganic Acids“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83. 6 (2000), S. 1375–1378.
- [212] Oliveira, M., Olhero, S., Rocha, J. und Ferreira, J. M. F. „Controlling hydrolysis and dispersion of AlN powders in aqueous media“. In: *J. Colloid Interface Sci.* 261. 2 (2003), S. 456–463.
- [213] Akashi, T. und Sawaoka, A. B. „Shock consolidation of diamond powders“. In: *J. Mater. Sci.* 22. 9 (1987), S. 3276–3286.
- [214] Kondo, K.-I. und Sawai, S. „Fabricating Nanocrystalline Diamond Ceramics by a Shock Compaction Method“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 73. 7 (1990), S. 1983–1991.
- [215] Akashi, T. und Sawaoka, A. B. „Shock compaction of cubic boron nitride powders“. In: *J. Mater. Sci.* 22. 3 (1987), S. 1127–1134.
- [216] Akashi, T. und Sawaoka, A. B. „Dynamic Compaction of Cubic Boron Nitride Powders“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 69. 4 (1986), S. C-78–C-80.



## Danksagung

Mein Dank geht zuallererst an Prof. Dr. habil. G. Heide (F3-MIN) für die Vergabe des Themas und die Betreuung der Arbeit. Sein entgegengebrachtes Vertrauen, Unterstützung und die Möglichkeiten bei internationalen Konferenzen die Forschungsergebnisse zu präsentieren, haben mir beim Zugang zu diesem Thema und dem besseren Verständnis sehr geholfen. Besonders danke ich auch Dipl.-Min. T. Schlothauer (F3-MIN), dessen Know-How und Vorarbeiten beim Experimentieren mit Schockwellen, mir geholfen haben, mich schnell in die Schockwellen-Thematik einzuarbeiten. Außerdem habe ich sehr von seinem Wissen über die Schockwellenphysik und die mathematischen Berechnungsgrundlagen profitieren können. Ohne unseren langjährigen Techniker E. Voigt (F3-MIN), der nun seinen verdienten Ruhestand angetreten hat, wären die Schockwellenversuche wohl nicht so effektiv und reibungslos möglich gewesen. Deswegen danke ich ihm ganz sehr, dass er unermüdlich immer wieder neue Versuchsaufbauten hergestellt hat, die ich dann in einem Bruchteil einer Sekunde durch die Detonation des Sprengstoffs zerstören durfte — natürlich alles im Sinne der Wissenschaft. Weiterer Dank gebührt der Belegschaft und den Sprengmeistern des Forschungs- und Lehrbergwerks „Reiche Zeche“, durch dessen Arbeit untertage, insbesondere beim Ausbau der Sprengkammer, die Versuche ermöglicht wurden.

Ich danke Dr. M. Schwarz (F2-AOCH), der mit seinen vielen Erfahrungen und Kontakten im Bereich der Hochdrucksynthese von Nitriden (statisch und dynamisch) mir viele wertvolle Hinweise gegeben hat. Auch in stressigen Zeiten hatte er stets ein offenes Ohr und einen schier unbegrenzten Ideenreichtum und Lösungsansätze bei Problemen. Dr. R. Kleeberg (F3-MIN) möchte ich für die Bereitstellung und die Einarbeitung in das Programm BGMN<sup>®</sup> zur quantitativen Phasenanalyse und Realstrukturbestimmung danken. Seine Erfahrungen und die gewinnbringenden Gespräche über die Profilanalyse und Strukturmodelle haben mir geholfen dieses Thema weiter zu vertiefen. Ferner bedanke ich mich bei Dr. E. Brendler (F2-ANCH) für die Durchführung und Auswertung der Festkörper-NMR-Messungen, die von ihr erstmals an der Hochdruckmodifikation rs-AlN durchgeführt wurden. Dr. H. Foerstendorf (HZDR, Institut für Ressourcenökologie) gilt mein Dank für die Durchführung der FIR-Messungen. Ich danke des Weiteren allen weiteren Gerätebetreuern und Bedienern – die ich hier namentlich nicht alle nennen kann – für die Bereitstellung der Analysenergebnisse und der Hilfe bei deren Auswertung.

Ohne Finanzen ist keine Forschung möglich. Daher möchte ich mich für die Förderung durch die Landesexzellenzinitiative Sachsen bedanken, durch welche das Forschungsvorhaben finanziert wurde (ADDE, Teilprojekt 12 „Neue Volumen-Hartstoffe“). Ebenso danke ich herzlich der großzügigen Unterstützung durch die Dr.-Erich-Krüger-Stiftung, durch welche die Anschaffung eines Großteils des Schockwellenequipments, der Bau der neuen Sprengkammer, sowie einige Konferenzen ermöglicht werden konnte.

Last but not least danke ich meiner wundervollen Frau Anne für ihre Zuwendung und Ermutigung. Sie hat mir stets den Rücken freigehalten und bei vielen praktischen Fragen beratend zur Seite gestanden.